

Федеральное агентство по образованию
Московский инженерно-физический институт
(государственный университет)

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Лабораторный практикум

Рекомендовано УМО
« Ядерные физика и технологии »
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений

Москва 2008

УДК 543.51(075)
ББК 22.344я7
С56

Современные методы масс-спектрометрии: Лабораторный практикум / А.С. Фролов, Т.Г. Моисеева, А.А. Сысоев, А.А. Сысоев. — М.: МИФИ, 2008. — 96 с.

Приведены описания пяти лабораторных работ по масс-спектрометрии, выполняемых студентами групп Ф7-10а и Ф7-10б в рамках курса «Физические основы масс-спектрометрии».

Пособие подготовлено в рамках Инновационной образовательной программы МИФИ.

Рецензент проф. МИФИ, д-р физ.-мат. наук А.А. Писарев

ISBN 978-5-7262-1060-5

© *Московский инженерно-физический институт
(государственный университет), 2008*

Редактор Т.В. Волвенкова

Подписано в печать 20.11.2008. Формат 60x84 1/16
Печ.л. 6,0. Уч.-изд.л. 6,5. Тираж 120 экз.
Изд. № 3/62. Заказ № 2-2407

*Московский инженерно-физический институт
(государственный университет).
115409, Москва, Каширское ш., 31*

*Типография издательства «Тривант».
г. Троицк Московской области*

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
<i>Лабораторная работа 1</i>	
Магнитный масс-спектрометр для изотопного анализа	8
<i>Лабораторная работа 2</i>	
Масс-спектрометр с ионизацией в индуктивно связанной плазме для изотопного и элементного анализа	48
<i>Лабораторная работа 3</i>	
Анализ состава жидкой смеси на квадрупольно-времяпролетном масс-спектрометре.....	62
<i>Лабораторная работа 4</i>	
Анализ состава твердых образцов на времяпролетном масс-спектрометре с лазерным источником ионов.....	74

ВВЕДЕНИЕ

Масс-спектрометрия — физический метод анализа состава вещества, основанный на измерении интенсивности заряженных частиц с разными массами. История метода начинается с первых основополагающих опытов Томсона в 1912 году.

Существенное отличие масс-спектрометрии от других аналитических физико-химических методов состоит в том, что оптические, рентгеновские и некоторые другие методы детектируют излучение или поглощение энергии молекулами или атомами, а масс-спектрометрический метод детектирует непосредственно заряженные атомы, молекулы или их фрагменты. Для измерения массы частиц (или вернее отношение массы к заряду) в данном методе используются различия в движении заряженных частиц материи с разными массами в магнитном или электрическом полях. Принцип масс-спектрометрического анализа основан на измерении интенсивностей ионных токов, величины которых пропорциональны концентрациям компонент в пробе.

В настоящее время масс-спектрометрия применяется в атомной промышленности, аналитической химии, биохимии, клинической химии, общей и органической химии, фармацевтике, косметике, парфюмерии, пищевой промышленности, химический синтез, нефтехимии и нефтепереработке, при контроле окружающей среды, производстве полимеров и пластиков, в медицине и токсикологии, криминалистике, при допинговом контроле, контроль наркотических средств, алкогольных напитков, в геохимии, геологии, гидрологии, петрографии, минералогии, геохронологии, археологии, полупроводниковой промышленности и металлургии.

Одной из широко распространенных задач масс-спектрометрии является элементный, молекулярный и изотопный анализ.

Элементный анализ – это определение элементного состава веществ, химических соединений, материалов и других объектов. Заряженные атомы химических элементов могут быть разделены с помощью анализаторов ионов. Таким образом, измерение

интенсивности атомарных ионов, полученных в результате ионизации, разрушающей химические связи в молекулах или связь атомов в твердом теле, позволяет определить элементный состав вещества.

Молекулярный (органический) анализ – это определение молекулярного состава пробы. В органических веществах молекулы представляют собой определенные структуры, образованные атомами. В современных масс-спектрометрах возможно фрагментировать образованные ионы и определять массу полученных фрагментов. Таким образом, можно получать данные о структуре вещества. Как правило, для молекулярного анализа применяются комбинированные методы: жидкостная хроматография/масс-спектрометрия, газовая хроматография/масс-спектрометрия, и т.п.

Изотопный анализ – это определение изотопного состава элементов. Точное определение интенсивности ионов изотопов позволяет определить изотопный состав исследуемой пробы.

Характеристики масс-спектрометров

Разрешающая способность. Отношение массы иона M к ширине пика ΔM (в атомных единицах массы) называется разрешающей способностью R :

$$R = M / \Delta M$$

Так как ширина пика ΔM на разных уровнях интенсивности различна, то будут различаться и значения R . Поэтому, когда говорят о величине разрешающей способности, то указывают, на каком уровне интенсивности пика она определяется (обычно на 50 или 10 %-м уровне).

Сходимость результатов анализа – характеристика качества прибора и метода, которая определяется как степень близости друг к другу отдельных значений концентраций, полученных в рамках одного анализа в результате последовательно выполненных измерений. Сходимость вычисляется по формуле:

$$B = 1 / S_r,$$

где S_r — среднеквадратичная погрешность по результатам серии последовательно выполненных измерений. Обычно выполняют 22 измерения.

Воспроизводимость результатов анализа — характеристика качества прибора и метода, которая определяется, как степень близости друг к другу значений концентраций, в разное время, либо в разных лабораториях и вычисляется по формуле:

$$B = 1 / S_{\alpha}$$

где S_{α} — среднеквадратичная погрешность по результатам различных анализов.

Правильность анализа — это качество анализа, отражающее близость к нулю систематической погрешности. В масс-спектрометрическом методе имеются систематические погрешности, которые определяются физическими свойствами исследуемых веществ (например, влиянием сечения ионизации на состав ионного пучка, селективностью испарения проб). Такие погрешности могут быть выявлены и учтены только с помощью стандартных образцов. При этом предполагается, что погрешностью концентрации элементов в стандартных образцах достаточно мала, а условия анализа стандартных образцов и неизвестных проб должны быть идентичны.

Чувствительность масс-спектрометра определяется как минимально регистрируемое количество вещества, при котором отношение сигнал/шум составляет 2:1. Употребляются также термины «предел обнаружения» или «порог чувствительности». Различают абсолютную, относительную и изотопическую чувствительности. **Абсолютную чувствительность** определяют либо как минимально регистрируемое абсолютное количество исследуемого компонента, содержащегося в пробе (в граммах), либо как минимально регистрируемое парциальное давление исследуемого компонента (в паскалях). **Относительная чувствительность** — минимально регистрируемая концентрация исследуемого компонента в пробе в атомных процентах (ат. %); **изотопическая чувствительность** — отношение удвоенной интенсивности «хвоста» пика какой-либо массы в спектре,

измеренной на расстоянии $\Delta M = 1$ а.е.м., к интенсивности рассматриваемого массового пика.

Динамический диапазон – это диапазон концентраций анализируемого соединения, в пределах которого прибор обеспечивает определение концентрации веществ или интенсивностей аналитического сигнала. Определяется как безразмерная величина, соответствующая результату деления максимальной концентрации, на минимальную концентрацию.

Диапазон регистрируемых масс задается нижним и верхним пределами измерений на массовой шкале. Эти пределы определяются возможностями технической реализации соответствующих им параметров. Так, в магнитных анализаторах верхний диапазон масс зависит от максимального значения магнитного поля, получаемого в зазоре магнита, и минимально допустимого значения энергии ионов, при котором еще не происходит снижения разрешающей способности прибора вследствие увеличения относительного энергетического разброса ионов в пучке.

Быстродействие – величина, обратная времени записи одной массовой линии при условии ее неискаженной передачи. При этом выбирают массовую линию, время регистрации которой наибольшее по сравнению с остальными во всем массовом диапазоне. Быстродействие измеряется а.е.м. в секунду. От быстродействия зависит скорость развертки спектров, измеряемая в а.е.м. в секунду. При определении предельной скорости развертки необходимо также учитывать зависимость чувствительности от скорости развертки, поскольку она уменьшается с повышением скорости записи спектров. Наиболее быстрым является времяпролетный масс-анализатор. Он способен записывать масс-спектры со скоростью 40000 в секунду

Авторы выражают признательность ведущему специалисту по методу масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой фирмы SchelTec AG Тимофееву П.В. за полезное обсуждение описания лабораторной работы 2.

Лабораторная работа 1

МАГНИТНЫЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТР ДЛЯ ИЗОТОПНОГО АНАЛИЗА

Цель: ознакомление с магнитным масс-спектрометром МИ-1201и измерение изотопного состава пробы.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Ионные токи на выходе масс-спектрометра пропорциональны концентрации изотопов в ионизационной камере, т.е. $I_i = k_i c_i$, где I_i — ионный ток i -го изотопа; c_i — его концентрация; k_i — коэффициент, в общем случае зависящий от массы иона. Для изотопов k_i примерно одинаковы и равны k , что упрощает измерение их концентрации. Измерение можно производить тремя методами: абсолютным, относительным и эталонным. Во всех случаях измеряется относительная концентрация изотопов (т.е. сумма всех концентраций изотопов принимается равной 100 %).

1. *Абсолютный метод.* Поскольку сумма всех концентраций равна 100 % или 1, т.е. $\sum_i c_i = \frac{1}{k} \sum I_i = 1$, то концентрацию i -го изотопа можно определить по формуле:

$$c_i = 100 I_i / \sum_i I_i \cdot \% \quad (1.1)$$

Ионные токи можно измерять по высоте пиков после записи масс-спектра изотопов. При этом необходимо обеспечить условия, при которых на коллектор поступает полный ионный ток каждого изотопа. Указанное требование выполняется, когда ширина входной щели приемника ионов больше ширины пучка в ее плоскости. Критерием указанного соотношения может являться плоская вершина пиков при записи спектра масс. Если ширина

входной щели приемника ионов существенно меньше ширины пучка в ее плоскости, то ионный ток нужно определять по площади пика.

2. *Относительный (компенсационный) метод.* В процессе последовательного измерения ионных токов нескольких изотопов могут изменяться такие параметры, как давление, ток эмиссии, чувствительность и т.п. Вследствие этого возникают погрешности при определении изотопного состава. Для их устранения одновременно измеряют ионные токи различных изотопов с помощью многоколлекторных приемников ионов. Тогда влияние всех факторов, которые одинаковым образом сказываются на изменении токов всех изотопов, полностью или частично компенсируется. Наиболее часто используются двухколлекторные приемники, а ионные токи сравниваются последовательно. В результате имеем следующие уравнения:

$$c_i / c_{i+1} = I_i / I_{i+1}, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n - 1;$$
$$\sum_{i=1}^n c_i = 1. \quad (1.2)$$

При относительном методе определения концентраций изотопов ионные токи измеряются компенсационным способом, отношения токов определяются по соотношению сопротивлений в компенсационной схеме.

3. *Эталонный метод.* Относительный метод позволяет скомпенсировать случайные ошибки, но не устраняет систематические. В случае прецизионных измерений используют эталонные пробы, а методика анализа заключается в следующем. Сначала измеряют отношения ионных токов исследуемой пробы. Используя их, можно записать:

$$\frac{c_i}{c_{i+1}} = k_{i,i+1} \frac{I_i}{I_{i+1}}, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n - 1.$$

Затем измеряют отношения ионных токов эталонной пробы. Из уравнения

$$\frac{c_{\text{Э}i}}{c_{\text{Э}i+1}} = k_{i,i+1} \frac{I_{\text{Э}i}}{I_{\text{Э}i+1}}$$

определяют коэффициент $k_{i,i+1}$ и подставляют его в предыдущее уравнение. Тогда

$$\frac{c_i}{c_{i+1}} = \left(\frac{c_{\text{Э}i} / c_{\text{Э}i+1}}{I_{\text{Э}i} / I_{\text{Э}i+1}} \right) \frac{I_i}{I_{i+1}},$$

$$i = 1, 2, 3, \dots, n - 1,$$

$$\sum_i^n c_i = 1,$$

и из системы этих уравнений рассчитываются концентрации изотопов.

Проведение изотопного анализа с высокой точностью возможно только на приборах, обеспечивающих необходимую разрешающую способность, которая характеризует свойство масс-спектрометра разделять близкие по массам ионы и, по определению, записывается в виде

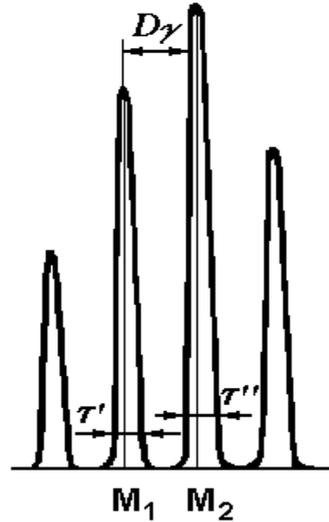


Рис. 1.1. К определению разрешающей способности

$$R_c = M / \Delta M, \quad (1.3)$$

где $M = 0,5(M_1 + M_2)$ — среднее значение массы регистрируемых ионов; $\Delta M = M_2 - M_1$ — разность масс ионов. Например, для разделения ионов изотопов ртути ^{200}Hg и ^{201}Hg необходима разрешающая способность $R_c = 200$. Разрешающая способность может быть определена из условия разделения двух массовых пиков (рис. 1.1):

$$D_\gamma \geq 0,5(\tau' + \tau''),$$

где D_γ — расстояние между центрами массовых пиков (изображений ионных пучков или пакетов на выходе канала записи спектров); τ' , τ'' — значения их ширины. Для всех масс-спектрометров в линейном приближении справедливо соотношение $D_\gamma = k_0 Y_\gamma \Delta M / M$, где k_0 — коэффициент, имеющий размерность D_γ ; Y_γ — дисперсионный коэффициент; $\Delta M/M = 1/R_c$. Из приведенного неравенства в предельном случае имеем

$$R_c = \frac{k_0 Y_\gamma}{0,5(\tau' + \tau'')} . \quad (1.4)$$

Умножая и деля правую часть на $\Delta M / M$, получаем

$$R_c = \frac{D_\gamma}{0,5(\tau' + \tau'')} \frac{M}{\Delta M} . \quad (1.5)$$

Отметим, что в (1.5) ΔM и M имеют любые значения, в то время как при определении R_c по формуле (1.4) их значения подчинены условию $D_\gamma \approx 0,5(\tau' + \tau'')$. Значения τ' и τ'' в формуле (1.5) следует измерять на заданном уровне s от интенсивности массового пика, и при вычислении разрешающей способности R_c уровень s , на котором она рассчитывается, указывается в виде индекса и выражается в процентах. Наиболее часто используют уровни 50 % и 10 %. Если интенсивность одной из массовых линий намного больше другой, из-за чего ширина последней может быть определена с большой погрешностью, то рекомендуется считать ее равной ширине пика с большей массой.

Для определения величин, характеризующих точность анализа, напомним некоторые понятия из теории ошибок:

среднее значение измеряемой величины —

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} ,$$

где x_i — значение величины в i -м измерении; n — общее число измерений величины;
среднеквадратическая погрешность —

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}};$$

относительная среднеквадратичная погрешность —

$$S_r = S / \bar{x};$$

случайная погрешность —

$$\Delta = \frac{t_{\alpha n} S}{\sqrt{n}},$$

где $t_{\alpha n}$ — коэффициент Стьюдента [4];
систематическая погрешность —

$$\theta = \frac{x_{\text{ист}} - \bar{x}}{x_{\text{ист}}},$$

где $x_{\text{ист}}$ — истинное значение измеряемой величины, в качестве которого может быть значение величины, измеренное более точными методами или приведенное в таблицах;
значение измеренной физической величины —

$$x = \bar{x} \pm \Delta.$$

Разделение ионов в масс-спектрометрах производится при высоком вакууме. Наличие вакуумной системы в структурной схеме масс-спектрометра объясняется следующими причинами. Ионы в масс-анализаторах, источниках и детекторах движутся без помех, если не сталкиваются с молекулами остаточного газа. Реально получаемые с учетом рассеяния ионов на молекулах остаточного газа характеристики оказываются несколько хуже рассчитанных без учета этого эффекта, причем конечный результат зависит от геометрических параметров анализатора и принципа его

работы. Поэтому, чтобы практически исключить или уменьшить влияние рассеяния ионов на молекулах остаточного газа на характеристики масс-спектрометров, анализатор откачивают до давления, при котором длина свободного пробега ионов λ , во много раз превышает длину пути ионов L в анализаторе: $\lambda \gg L$. Длина свободного пробега прямо пропорциональна температуре газа и обратно пропорциональна давлению. Для воздуха при комнатной температуре можно пользоваться приближенной формулой: $\lambda = 0,67 / p$ (см), где p — давление остаточного газа в паскалях. Если длина пути ионов в анализаторе $L \sim 1$ м, то рабочее давление в нем должно быть ниже 10^{-4} Па. Вероятность рассеяния можно вычислить по формуле:

$$w(L) = \int_0^L (1/\lambda) \exp(-l/\lambda) dl = 1 - \exp(-L/\lambda).$$

Поскольку $L/\lambda \ll 1$, то $w(L) \approx L/\lambda$. Ослабление моноэнергетического пучка ионов на пути его следования к детектору

$$I = I_0 \exp(-L/\lambda) \approx I_0(1 - L/\lambda).$$

Таким образом, при давлении $p = 10^{-4}$ Па и $L = 1$ м общая доля рассеянных ионов $(I_0 - I)/I_0 \approx 1,5 \cdot 10^{-2}$. Такая убыль рассеянных ионов из анализируемого пучка не вносит заметного искажения в измерение его интенсивности. Однако, если в исследуемом веществе имеются составляющие с близкими массами, в количественном составе отличающиеся на несколько порядков, то даже небольшая доля от рассеянных ионов интенсивного пучка может внести заметные искажения в результат измерений из-за того, что часть рассеянных ионов будет регистрироваться совместно с ионами менее интенсивного пучка. Поэтому при анализе микропримесей, когда необходима высокая относительная чувствительность, требования к вакууму возрастают. В приборах, предназначенных для этих целей, необходимо обеспечить разрежение до давлений порядка 10^{-7} Па и ниже.

Структурная схема масс-спектрометра

Структурная схема масс-спектрометра представлена на рис.1.2. Основными ее компонентами являются источник ионов, магнитный анализатор, приемник ионов, насосно-откачная система (вакуумная система), устройство ввода проб, регистрирующая система, каналы питания элементов масс-спектрометра. Анализируемая проба с помощью устройства ввода проб поступает в ионный источник, основным назначением которого является получение ионов из анализируемого вещества и формирование ионного пучка с заданными параметрами. Магнитный анализатор ионов разделяет ионы в соответствии с их отношением массы к заряду (а однозарядные ионы в соответствии с их массами).

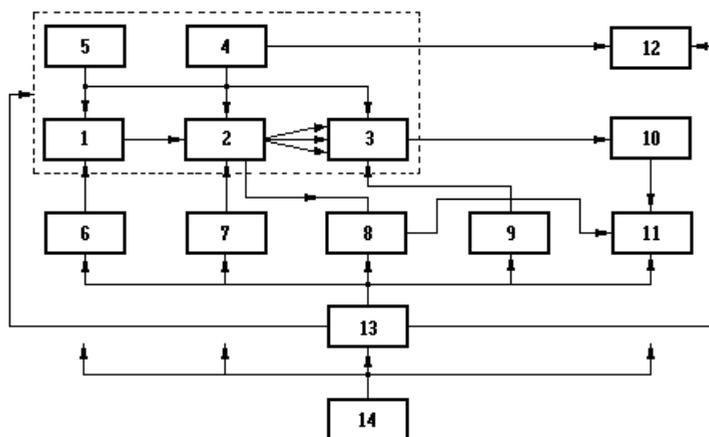


Рис. 1.2. Структурная схема соединений электронных узлов масс-спектрометра: 1 — источник ионов; 2 — масс-анализатор; 3 — детектор; 4 — вакуумная система; 5 — система напуска; 6 — канал питания источника; 7 — канал питания анализатора; 8 — канал индикации массы ионов; 9 — канал питания детектора; 10 — канал усиления и измерения ионных токов; 11 — канал записи спектров и обработки информации; 12 — канал контроля давления; 13 — канал управления масс-спектрометром; 14 — общий блок питания

Разделенные ионные пучки поступают в область приемника ионов, и через входную щель приемника улавливается ионный пучок, соответствующий одной массе, с помощью коллектора ионный ток этого пучка измеряется. Существуют также двухколлекторные и многоколлекторные приемники ионов, которые обеспечивают детектирование одновременно интенсивности нескольких пучков ионов. Далее интенсивности выделенных пучков ионов регистрируются с помощью электрометрических усилителей или производится запись масс-спектра с одного или нескольких коллекторов путем плавного изменения магнитного поля (или ускоряющего потенциала).

Для обеспечения бесстолкновительного движения ионов в источнике, анализаторе и приемнике ионов эти элементы размещаются в вакуумной камере, которая откачивается с помощью насосно-откачной системы.

Для обеспечения питания элементов аналитической части масс-спектрометра применяются высокопрецизионные блоки/каналы питания.

Источник ионов

Ионно-оптическая схема газового источника ионов электронным ударом масс-спектрометра МИ1201 приведена на рис.1.3. Образование ионов происходит в ионизационной камере ИК при бомбардировке молекул анализируемого газа электронами, эмиттируемыми накаливаемым катодом (K1 или K2). Ионизационная камера выполнена в виде металлической коробочки, имеющей форму параллелепипеда, в которой имеются отверстие для напуска газа и три щели. Две щели на верхней и нижней стенках камеры служат для входа и выхода электронов. Щель на передней стенке предназначена для вытягивания положительных ионов, образующихся в ионизационной камере. В источнике над верхней и нижней щелями смонтированы два катода (K1, K2) — один эмиттирует электроны во время работы источника ионов, а второй является коллектором электронов (для контроля электронного тока). В случае перегорания эмиттирующего катода, его можно использовать в качестве коллектора, при этом второй катод

применяется как источник электронов. Диафрагма Д формирует электронный пучок, уменьшая угловую расходимость электронного пучка. Экран катода Э обеспечивает более полное использование эмиттируемых катодом электронов. Вытягивающая линза ВЛ с корректирующим электродом КЭ служит для вытягивания ионов из ионизационной камеры и их предварительного ускорения в электрическом поле между ИК и ВЛ, а также для корректировки движения ионного пучка вдоль оптической оси источника за счет подачи на КЭ потенциала, отличного от потенциала ВЛ. Коллимирующая линза КЛ обеспечивает ускорение ионов и их коллимацию. При этом пучок ионов проходит через две щели, одна из которых расположена на выходе источника, регулируется по ширине и высоте. Между щелями помещен отклоняющий электрод ОЭ; он осуществляет коррекцию направления движения ионного пучка при настройке масс-спектрометра, а также запирает ионный пучок при проверке «нуля» усилителей ионных токов. На крышке коллимирующей линзы укреплены две пластины, которые могут изменять высоту ионного пучка. Чем меньше высота ионного пучка, тем выше изотопическая чувствительность масс-спектрометра, но меньше его абсолютная чувствительность. Для ввода исследуемого газа в источник ионов в корпусе имеется штуцер, сообщающийся с ионизационной камерой через керамическую трубку напуска ТН. Все основные детали источника ионов с ионизацией атомов и молекул выполняются из немагнитного материала (нихром, нержавеющая сталь). Это сделано для того, чтобы исключить побочное влияние паразитных магнитных полей на траекторию движения ионов и электронов, а также химические процессы на поверхностях электродов.

Для улучшения характеристик источника ионов в области ионизации магнитом с полюсами N , S создается магнитное поле, направленное вдоль оси электронного пучка. Электроны, выходящие с катода и имеющие поперечную составляющую скорости, двигаются вдоль силовых линий магнитного поля по спирали. Благодаря этому, магнитное поле ограничивает расходимость электронного пучка, т.е. осуществляется магнитная фокусировка электронов. Возникающий электронный «шнур»

имеет меньшие размеры сечения, за счет чего уменьшается разброс точек образования ионов в ионизационной камере. Поскольку в области образования ионов имеется градиент электрического поля, обеспечивающий вытягивание ионов, то уменьшение области образования ионов ведет к снижению энергетического разброса ионов в пучке.

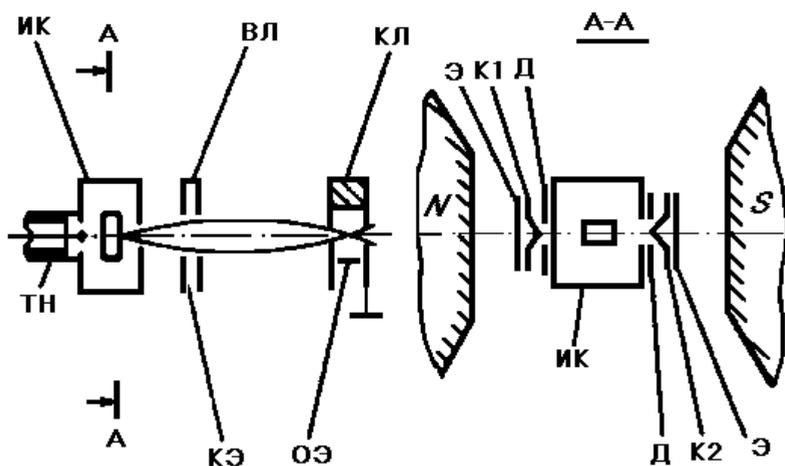


Рис. 1.3. Схема источника ионов для анализа газов: ТН – трубка напуска; ИК – ионизационная камера; ВЛ – вытягивающая линза; КЭ – корректирующий электрод; КЛ – коллимирующая линза; ОЭ – отклоняющий электрод; Э – экран катода; К1, К2 – катоды; Д – диафрагма; N, S – полюса фокусирующего магнита

Вышедшие из ИК ионы ускоряются разностью потенциалов, приложенной между камерой и КЛ. Регулировкой потенциала корректирующего электрода обеспечивается попадание ионного пучка в щель КЛ. Коллимирующая линза находится под нулевым потенциалом, а ионизационная камера — под положительным (ускоряющее напряжение). КЛ вырезает из всего потока ионов узкий слаборасходящийся пучок.

При ионизации электронным ударом ток пучка ионов относительно легко стабилизировать, для этого необходимо поддерживать постоянными давление в области ионизации и ток бомбардирующих электронов. Энергетический разброс ионов определяется, с одной стороны, тепловыми энергиями (порядка 0,03 – 0,1 эВ), с другой — энергией фрагментов, возникающей в результате диссоциации молекул путем перехода потенциальной энергии в кинетическую (порядка 0,2 – 4 эВ). Кроме того, энергетический разброс определяется размерами области ионизации, из которой вытягиваются ионы, и распределением потенциала в ней. Угловая расходимость формируемого в источнике с электронным ударом пучка ионов порядка 1°, энергетический разброс не превышает 0,05 – 01%, ионный ток составляет примерно 10^{-9} А при давлении около $1 \cdot 10^{-3}$ Па. Энергия ионов на выходе источника может регулироваться от 1 до 5 кэВ.

Анализатор ионов

В масс-спектрометре МИ-1201 разделение ионов по массам и развертка спектров обеспечиваются магнитным анализатором. Магнитные анализаторы разделяют ионы по импульсам, а при фиксированной энергии это эквивалентно разделению их по массам. Ионно-оптическая схема анализатора выбирается так, чтобы направляемый через него расходящийся ионный пучок фокусировался бы в плоскости детектирования ионов (рис. 1.4).

Настройка ионов с массой M_0 на щель приемника ионов производится изменением магнитного поля H_0 в соответствии с формулой

$$r_0 = \frac{1,15 \cdot 10^5}{H_0} \sqrt{M_0 V_0} = \text{const} ,$$

где H_0 измеряется в А/м, M_0 — в а.е.м., V_0 — в В, r_0 — в см. Массовый спектр развертывается плавным, как правило, автоматическим изменением магнитного поля.

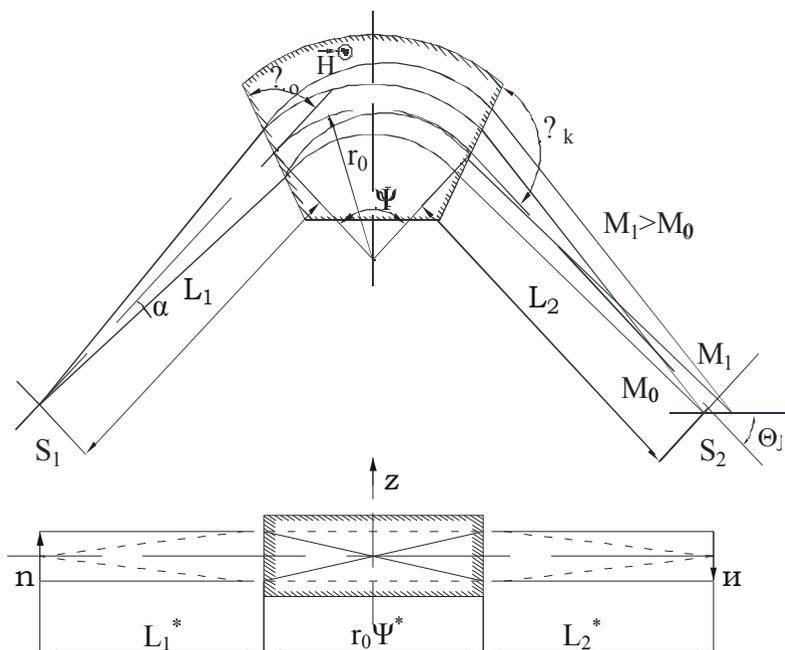


Рис. 1.4. Ионно-оптическая схема анализатора МИ-1201

В анализаторе применяется однородное магнитное поле, которое создается между плоскопараллельными полюсами электромагнита. Стабильность поля обеспечивается стабилизацией тока в обмотках электромагнита (не хуже 0,001-0,005 %). В зазоре электромагнита располагается вакуумная камера, рабочее давление в которой обеспечивают в пределах 10^{-4} - 10^{-5} Па. При неортогональном входе и выходе ионного пучка краевое магнитное поле действует как цилиндрическая линза, которая в зависимости от угла наклона по отношению нормали к границе поля может обладать, как фокусирующей, так и расфокусирующей способностью в аксиальном направлении. В современных изотопных магнитных приборах (в том числе и в МИ1201) широкое распространение нашла ионно-оптическая схема с углом отклонения $\psi=90^{\circ}$ и плечами $\lambda_1=\lambda_2=2$ ($\lambda=L/r_0$, в МИ1201 $r_0=200$ мм). Углы наклона в данном случае равны $\chi_0=63,4^{\circ}$, $\chi_k=116,6^{\circ}$.

Особенностью данной ионно-оптической схемы являются ее телескопические свойства, т.е. входящий в анализатор параллельны в радиальном и аксиальном направлении пучок ионов на выходе также будет параллельным в обоих направлениях. А выходящий из точечного источника пучок сфокусируется на входной щели приемника ионов в линейном приближении в точку. Это позволяет провести ионный пучок через анализатор без столкновения с внутренними стенками вакуумной камеры, а следовательно, избежать эффекты рассеяния ионного пучка на стенках. В свою очередь, это позволяет повысить изотопическую чувствительность. Основные характеристики такого анализатора следующие: радиальное увеличение $\beta_r = -1$, дисперсия по массам $D_T = 2r_0 \Delta M / M$, хроматическая aberrация $D_\varepsilon = 2r_0 \Delta V / V_0$, сферическая (угловая) aberrация $\tau_{11} = -4r_0 \alpha^2$, ширина выходной щели источника $S_1 = 0,1$ мм, угловая расходимость $2\alpha = 1^\circ$, энергетический разброс ионов $\varepsilon = \Delta V / V_0 = 0,02$ %. Если выбрать ширину щели источника $S_2 = S_1 + D_\varepsilon + |\tau_{11}|$, то можно вычислить разрешающую способность

$$R = \frac{2r_0}{S_1 + 2r_0 \Delta V / V_0 + \tau_{11} + S_2} \approx 800.$$

Такая разрешающая способность вполне достаточна для проведения изотопного анализа.

Детектор

Цель детектирования заключается в преобразовании ионных пучков в электрические сигналы. Детектирование ионов в масс-спектрометре МИ-1201 осуществляется методом электрического заряда. При методе электрического заряда ионы попадают на коллектор, соединенный с землей через высокоомное сопротивление. Ток определяется по падению напряжения на этом сопротивлении. Если $I = 10^{-14} \div 10^{-15}$ А, то на сопротивлении $R = 10^{12}$ Ом падение напряжения $U = IR$ составляет 1–10 мВ. Для его измерения могут быть использованы только приборы, собственное входное сопротивление которых на один-два порядка

выше R . Такие приборы получили название электрометрических усилителей постоянного тока (УПТ).

В масс-спектрометре МИ-1201 имеются коллекторные приемники двух видов: одноколлекторный и двухколлекторный (рис. 1.5). Двухколлекторный приемник ионов из спектра масс вырезает одновременно два луча. Ионные пучки, выделенные регулируемыми по ширине щелями $S1$ и $S2$, попадают на коллекторы $K1$ и $K2$, выполненные в форме цилиндров Фарадея. В приемнике предусмотрена регулировка ширины щелей и расстояния между ними L микрометрическими винтами. Вторичная электронная эмиссия с коллекторов подавляется антидинаatronными электродами $AЭ1$ и $AЭ2$, на которые подается отрицательный потенциал -200 В.

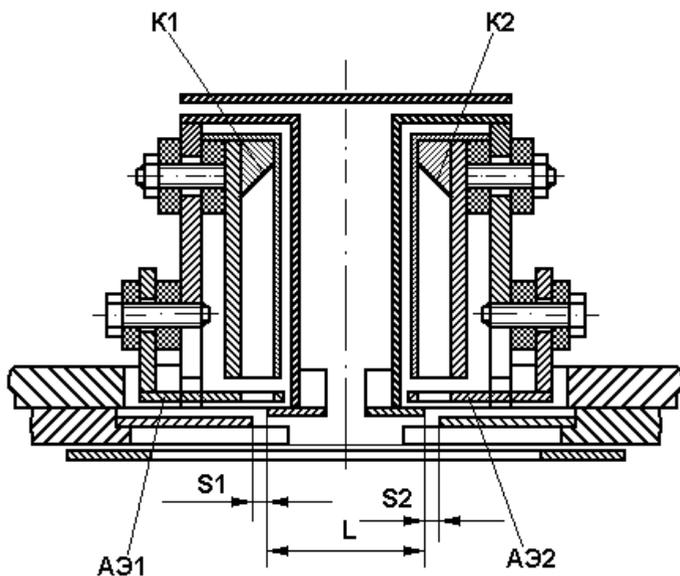


Рис. 1.5. Двухколлекторный приемник ионов

Для обеспечения параллельности со щелью источника ионов, щели приемника вместе с коллекторами и антидинаatronными электродами могут поворачиваться относительно продольной оси камеры анализатора. Поворот осуществляется микрометрическим

винтом. Вывод электрических сигналов с коллекторов и ввод потенциала на электроды осуществляются через металлокерамические вводы. Коллекторные приемники применяются при регистрации ионных токов не более $10^{-14} - 10^{-15}$ А при характерном времени изменения тока не менее 0,1 – 1 с.

Вакуумная система магнитного масс-спектрометра

Структурная схема вакуумной системы масс-спектрометра МИ-1201 приведена на рис.1.6. В камере анализатора КА обеспечивается необходимое разрежение для исключения рассеяния ионов в области их движения. С одной стороны к КА через переходник присоединен источник ионов ИИ, а с другой — приемник ионов ПИ. КА может прогреваться с помощью съемного трансформатора. Камера изготовлена из немагнитного материала (нержавеющая сталь 12Х18Н10Т). Обработка внутренних поверхностей при изготовлении производится по высокому классу чистоты ($R_z = 0,32$) с полировкой. Последнее необходимо для уменьшения эффекта поляризации поверхности, при котором на поверхности под действием ионов образуются пленки с плохой проводимостью, накапливающие заряд, влияющий на траекторию движения ионов.

Турбомолекулярные насосы обеспечивают получение высокого вакуума в камере анализатора. В масс-спектрометре МИ-1201 применяются турбомолекулярные насосы Turbovac 50 (Leybold, Германия). Насосы подключены через специальные переходники (ТВО1 и ТВО2) к штатным фланцам источника ионов и приемника ионов.

В более ранних образцах масс-спектрометра использовались масляные диффузионные насосы. К недостатку масляного насоса следует отнести хорошую смачиваемость поверхностей элементов вакуумной системы диффузионным маслом. В результате масляная пленка мигрирует внутрь вакуумной камеры, в частности в источник ионов. Если используется источник ионов с электронным ударом, рабочая температура ионизационной камеры которого составляет 100 – 200 °С, то при испарении молекулы масла ионизируются в ИИ.

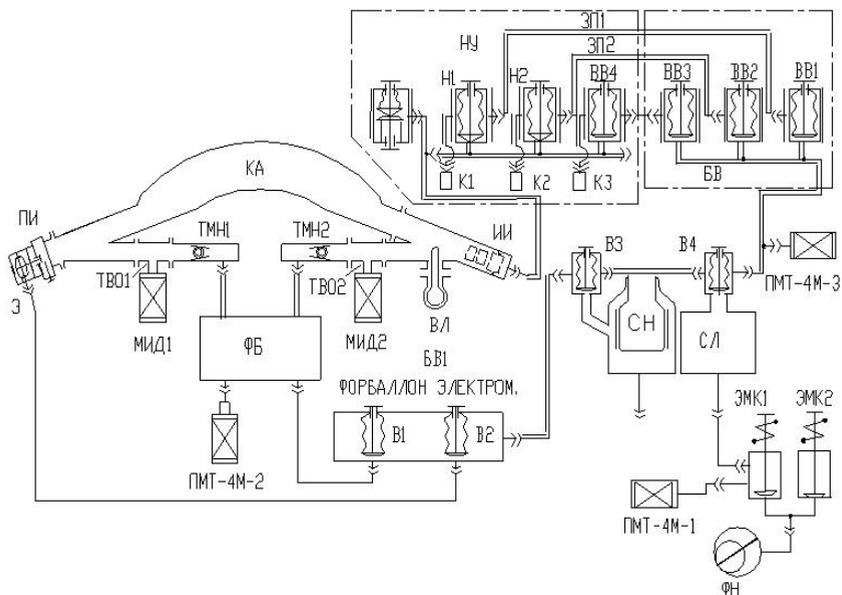


Рис. 1.6. Структурная схема вакуумной системы МИ-1201: ПИ – приемник ионов; КА – камера анализатора; ИИ – источник ионов; НУ – напускное устройство; БВ – блок вентилях; В3, В4 – запорные вентилях; ВВ1, ВВ2, ВВ3, ВВ4 – вентилях пробоотбора; Н1, Н2 – напускные вентилях, МИД1, МИД2 – магнитно-ионизационные датчики давления; ТМН1, ТМН2 – турбомолекулярные насосы; ПМТ-4М-1, ПМТ-4М-2 – терморпарные датчики давления; ФБ – форвакуумный баллон; СН – сорбционный насос; СЛ – сорбционная ловушка; ВЛ – вымораживающая ловушка; ЭМК1, ЭМК2 – электромагнитные клапаны; ФН – форвакуумный насос

Происходит фрагментация молекул, поэтому возможно образование интенсивного фонового спектра в широком диапазоне масс. Дополнительной причиной фона может быть диссоциация молекул масла на горячем катоде. Молекулы масла могут также попадать в источник из камеры анализатора при ее прогреве (для удаления загрязнений с внутренних поверхностей). Поэтому использовались высоковакуумные ловушки предназначенные для

вымораживания паров рабочей жидкости диффузионного насоса и снижения давления в откачиваемом объеме, а высоковакуумные вентили применяются для поддержания высоковакуумных насосов в рабочем состоянии при напуске атмосферного воздуха в анализатор и источник ионов.

Форвакуумный насос типа 2НВР-5Д предназначен для получения предварительного разрежения в вакуумной системе (предельное давление ~ 5 Па).

Сорбционная ловушка *СЛ* применяется для уменьшения обратного паромасляного потока из форвакуумного насоса в вакуумную систему. Снаружи корпуса *СЛ* находятся рубашка водяного охлаждения и электронагреватель. Принцип действия ловушки основан на способности обезгаженного цеолита поглощать газы и пары. Процесс поглощения идет до насыщения сорбента.

Сорбционный насос *СН* обеспечивает получение форвакуума в системе, если механический форвакуумный насос отключен. Сорбционный насос также предназначен для форвакуумной откачки камеры. Он обеспечивает более низкий вакуум, чем механический насос.

Форвакуумный баллон является емкостью, обеспечивающей работу диффузионных насосов при выключенном форвакуумном насосе. При хорошо очищенной от адсорбированных газов системе и объеме примерно 5 л турбомолекулярные насосы могут работать с баллоном в течение нескольких часов при отключенном форвакуумном насосе.

Запорный вентиль предназначен для коммутации системы откачки и работает как в форвакуумных, так и высоковакуумных системах; блок вентиля — для откачки на форвакуум напускного устройства.

Напускное устройство состоит из трех натекателей и одного запорного вентиля, размещенных в одном корпусе, и осуществляет напуск паров и газов в источник ионов.

Клапаны ЭМК1 и ЭМК2 предназначены для отсекаания форвакуумного насоса от вакуумной системы и напуска воздуха на вход форвакуумного насоса *ФН* при его отключении соответственно.

Термопарный датчик, принцип действия которого основан на зависимости теплопроводности газа от давления, служит для контроля давления в пределах $1 \cdot 10^{-1} - 10$ Па.

Магнитно-ионизационный датчик предназначен для измерения давления в высоковакуумной части ($\leq 1 \cdot 10^{-2}$ Па) вакуумной системы. Действие датчика основано на использовании явления самостоятельного газового разряда в магнитном поле. Величина разрядного тока пропорциональна давлению газа в датчике. Постоянное магнитное поле, перпендикулярное к плоскости электродов датчика, способствует увеличению длины пути электронов в разрядном промежутке, что повышает вероятность их столкновения с молекулами остаточного газа и дает возможность получать сравнительно большие разрядные токи при очень низких давлениях.

В масс-спектрометре применяются металлические прокладки из отожженной меди или алюминия, которые позволяют прогревать вакуумную систему до 400 °С.

Каналы питания магнитного масс-спектрометра и предъявляемые к ним требования

Элементы электронной части масс-спектрометра приведены на рис.1.2. Канал питания источника предназначен для задания соответствующих потенциалов на электродах источника и их стабилизации. Малый энергетический разброс ионов, стабильность ионного тока, постоянство энергии ионов определяют требования, предъявляемые к каналу питания источника ионов. Для получения разрешающей способности $R \approx 1000$ относительный энергетический разброс не должен превышать $\varepsilon = \Delta V / V_0 < 1 / R \approx 10^{-3}$ в отсутствие всех других aberrаций.

Однако с их учетом целесообразно положить $\varepsilon \leq 1 / (10 \cdot R) \approx 10^{-4}$. Хотя энергетический разброс зависит не только от флуктуаций ускоряющего напряжения, последние также не должны превышать ε . Дрейф ускоряющего напряжения зависит от требуемой стабильности положения ионного пучка в плоскости щели

детектора. Так, если ширина пучка в плоскости приемной щели детектора составляет $\tau = 0,4$ мм, а радиус средней траектории в анализаторе $r_0 = 200$ мм, то допустимый дрейф за время измерения можно оценить из соотношения

$$D_{\varepsilon} = r_0 Y_5 \Delta V_{\text{др}} / V_0 \leq (0,1 \div 0,01) \tau$$

или

$$\Delta V_{\text{др}} \leq (0,1 \div 0,01) \tau V_0 / (r_0 Y_5) \cong (10^{-4} \div 10^{-5}) V_0,$$

где дисперсионный коэффициент Y_5 принят равным 2. Относительный дрейф не должен превышать $10^{-4} - 10^{-5}$ за время измерений.

Канал питания анализатора предназначен для обеспечения в обмотке электромагнита стабильного или изменяющегося по закону тока

$$I = I_0 \exp[-t / (2R\tau_c)],$$

где I_0 — исходное значение тока; t — время регистрации участка масс-спектра; R — разрешающая способность масс-спектрометра; τ_c — наименьшее время записи без искажений одной массовой линии. Если масс-спектрометр имеет разрешающую способность $R = 1000$, то флуктуации магнитного поля не должны превышать $H / \Delta H > 2R$, а практически $\Delta H / H$ должно быть менее 10^{-4} . Из пропорциональности напряженности магнитного поля току в обмотке электромагнита следует, что такой же стабильностью должен обладать ток, питающий магнит. Пульсации магнитного поля приводят к уширению изображения пучка и снижают разрешающую способность; медленный дрейф не влияет на разрешающую способность, но влияет на точность измерения при относительном методе определения концентраций изотопов, так как приводит к смещению пучков с коллекторов приемника ионов.

Канал питания детектора обеспечивает получение и стабилизацию потенциалов, подаваемых на антидинаatronный электрод приемника ионов с коллектором.

Каналы измерения и записи информации

Канал усиления и измерения ионных токов усиливает получаемый на выходе детектора сигнал до измеряемой величины и обеспечивает его регистрацию. От параметров канала зависят такие характеристики масс-спектрометра, как чувствительность, разрешающая способность, погрешность измерения.

В магнитном масс-спектрометре ионные токи измеряются в пределах от 10^{-9} до 10^{-15} А. Верхний предел ионных токов ограничен влиянием объемного заряда, нижний — возможностями регистрирующей аппаратуры. Канал усиления и измерения ионных токов включает в себя электрометрический усилитель и устройство измерения. При разработке канала руководствуются следующими соображениями. Анализатор ионов как источник ионного тока обладает практически бесконечно большим выходным сопротивлением. Уровень шумов измерительного устройства, приведенный ко входу, должен быть на один-два порядка ниже измеряемых токов. Поскольку ионные токи в магнитном масс-спектрометре постоянны или слабо меняются, для их регистрации необходимо применять усилители постоянного тока. Одна из задач, возникающая при разработке усилителя для масс-спектрометра, — обеспечение исключительно высокой стабильности коэффициента усиления. По этой причине для измерения ионных токов используются электрометрические усилители постоянного тока со 100 %-ной обратной связью, имеющие по напряжению коэффициент усиления, равный единице, и достаточно высокую стабильность, равную по дрейфу менее 1 мВ/ч. Во входных каскадах применяются высокоомные входные сопротивления. Так, если минимально измеряемое значение напряжения $U = 1$ мВ (предположим, что оно ограничивается на этом уровне дрейфом нуля усилителя), то при измерении по методу электрического заряда с входным сопротивлением $R = 10^{12}$ Ом минимально измеряемый ток $I = U / R = 10^{-15}$ А. При этом входное сопротивление первого усилительного элемента усилителя должно быть на один-два порядка выше R . Усиление по току в усилителе достигает $10^8 - 10^9$. Наличие большого входного сопротивления

усилителей— причина их большой постоянной времени (от сотых долей до нескольких секунд). Чувствительность по току усилителей с электрометрическими лампами во входных каскадах достигает $10^{-15} - 10^{-16}$ А.

Структурная схема устройства автоматизированной регистрации масс-спектров (УАР) приведена на рис.1.7. Для преобразования аналогового сигнала в цифровую форму в УАР использован АЦП типа ЛА-И24-3 (производитель “Центр АЦП Руднев-Шиляев”). АЦП выполнен как плата расширения компьютера, вставляемая в один из слотов шины ISA. Основные параметры ЛА-И24-3 приведены в табл.1.1.

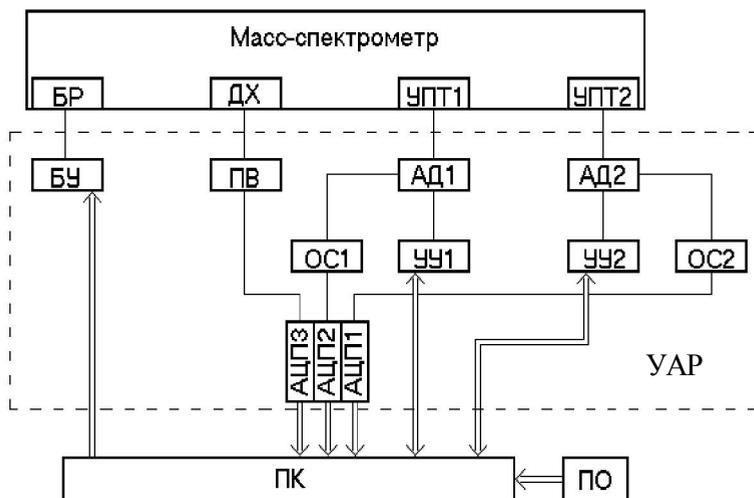


Рис. 1.7. Структурная схема устройства автоматизированной регистрации масс-спектров: БР — блок развертки; ДХ — датчик Холла; УПТ — электрометрические усилители постоянного тока; ПВ — прецизионный выпрямитель; АД — автоматизированные делители сигналов; УУ — устройства управления; ОС — ограничители сигналов; АЦП — аналого-цифровые преобразователи сигналов; ПК — персональный компьютер; ПО — программное обеспечение

Таблица 1.1.

Параметры	Значения
Разрядность	24
Шаг дискретизации, мс	10
Количество входов/каналов	3
Диапазон выбираемых уровней входных сигналов, В	5 – 0.02
Уровень шумов, младших разрядов	1 – 2.
Коэффициент усиления	250
Нелинейность усилителя, %	<0.001

Принцип работы устройства автоматической регистрации (УАР) состоит в следующем. С помощью программного обеспечения производится контрольная запись шаблонного масс-спектра в выбранном диапазоне масс ионов при максимальном коэффициенте деления аналогового сигнала усилителей. Из анализа данного спектра программой определяются интенсивности линий масс-спектра и выбираются коэффициенты деления делителей АД1, АД2 для каждого массового пика. При повторных записях масс-спектра с помощью устройств управления УУ1, УУ2 автоматически устанавливаются выбранные коэффициенты деления аналоговых сигналов, поступающих с выхода усилителей на входы АЦП2 и АЦП3. Цифровые данные с выходов АЦП1-АЦП3 записываются в отведенные файлы.

Как следует из структурной схемы, имеются две линии передачи данных от масс-спектрометра на АЦП. Первая обеспечивает запись значений ЭДС. Холла. Связь между ЭДС. Холла с массой иона, регистрируемого масс-спектрометром, имеет вид:

$$M = k \cdot E^2 ,$$

где E — ЭДС. Холла. Для масс ионов в диапазоне 10 — 40 а.е.м. величина сигнала с датчика Холла изменяется в диапазоне 100 — 200 мВ. Его преобразование до значений, допустимых на входе АЦП, производится устройством, схема которого представлена на рис.1.8. ЭДС Холла через контакты 7, 8 разъема ХР2 поступает на вход усилителя напряжения, собранного на микросхеме DA₇ и далее на вход АЦП (канал 3).

Вторая линия передачи данных от масс-спектрометра на АЦП обеспечивает запись непосредственно масс-спектров и имеет два канала, которые могут одновременно регистрировать масс-спектр в случае использования двухколлекторного приемника ионов. Регистрация и запись данных с масс-спектрометра производится с использованием 24-разрядного АЦП ЛА-24-3, имеющего три параллельных синхронных канала. Напряжение на входе АЦП не должно превышать 2,0 В. Непосредственное измерение выходного сигнала с УПТ масс-спектрометра недопустимо, поскольку максимальное напряжение на выходе УПТ может быть более 100 В. Для согласования уровней сигнала входного АЦП и выхода УПТ используется делитель напряжения с автоматическим выбором коэффициента деления. Принципиальная электрическая схема делителя представлена на рис.1.8. Напряжение с УПТ масс-спектрометра поступает на входной делитель напряжения R₁-R₃ и R₄-R₆. Отношение величин сопротивлений выбрано примерно следующим: R₁:R₂:R₃=1:10:100 (точное отношение R₁:R₂:R₃=1:10.61:127.75).

Диоды VD1,VD2 выполняют защитную функцию, исключая возникновение опасных напряжений на входах АЦП и компараторов. Логика работы управляемого делителя напряжения поясняется табл.1.2, где приводятся сигналы и состояния ключей. При изменении выходного сигнала УПТ в диапазоне 0-150 В управляемый делитель напряжения отслеживает это изменение так, что на вход АЦП подается напряжение не более 2 В. Поскольку в масс-спектрометре МИ1201 предусмотрен режим работы с двухколлекторным приемником ионов, устройство имеет два канала измерения с собственными управляемыми делителями УАР. Так как переключение напряжения на входе АЦП может вызывать помехи, которые являются источниками неконтролируемой

погрешности определения концентраций изотопов, момент переключения коэффициента деления выбирается так, чтоб он происходил между массовыми пиками.

Таблица 1.2.

$U_{вх}, В$	OUT_1	OUT_2	K_1	K_2	K_3
0 – 2	0	0	Вкл.	выкл.	выкл.
2 – 20	1	0	выкл.	вкл.	выкл.
20 – 150	1	1	выкл.	выкл.	вкл.

Устройство управления разверткой масс-спектров.

Управляемый делитель напряжения работает в непосредственной связи со схемой управления, представленной на рис.1.8. Управление разверткой масс-спектрометра осуществляется программно через LPT-порт через контакты 5, 6 разъема XP2 (см. рис. 1.9). Элементы, изображенные на рисунке, размещены непосредственно в блоке программирования развертки в стойке МИ1201. Сигналы управления 1 – 3 поступают с УАР. Катушки K_1 – K_3 , герконы, с которыми они сопряжены, и элементы с номерами больше шести задействованы от штатной схемы управления МИ1201. Обозначения и номиналы этих элементов соответствуют приведенным на схеме и в спецификации документации прибора. Схема работает аналогично схеме для переключения коэффициента деления сигнала.

Конструктивно устройства, приведенные на рис.1.9, объединены в один блок, который размещен в измерительной стойке МИ-1201. Питание блока осуществляется от блока развертки масс-спектрометра через разъем XP2.

Масса ионов в масс-спектрометре МИ-1201 измеряется также с помощью канала индикации, состоящего из датчика Холла, усилителя и цифрового вольтметра. Здесь используется следующая связь массы M с напряженностью магнитного поля H :

$$M = \frac{eH^2 r_0^2}{2c^2 V_0},$$

где e — единичный заряд; r_0 — радиус кривизны средней траектории пучка ионов; c — скорость света; V_0 — ускоряющее напряжение.

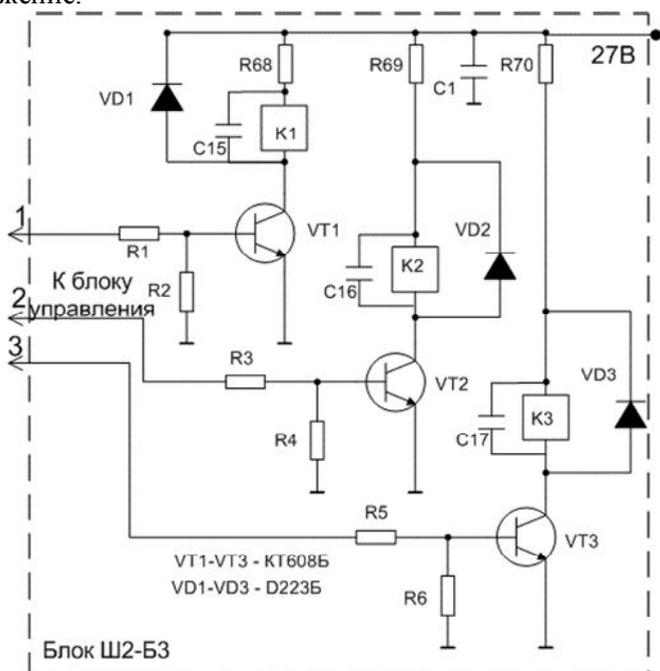


Рис. 1.8. Принципиальная схема платы управления разверткой масс-спектра

Величину магнитного поля измеряют датчиком, использующим эффект Холла. Суть эффекта заключается в том, что если полупроводниковую пластинку, вдоль которой течет постоянный электрический ток, поместить в перпендикулярное к ней магнитное поле, то между параллельными направлению тока гранями возникает разность потенциалов U_H , прямо пропорциональная магнитной индукции поля. Массу ионов определяют по показаниям цифрового вольтметра, измеряющего значение U_H

Программное обеспечение. неотъемлемой частью системы регистрации является программное обеспечение, позволяющее повысить эффективность использования прибора. Возможности и параметры современных масс-спектральных приборов в значительной степени определяются уровнем их автоматизации и уровнем программного обеспечения. В настоящей работе программное обеспечение позволяет решать три главные задачи: 1) управление разверткой масс-спектрометра, 2) запись масс-спектров в процессе анализа, 3) автоматизированная обработка масс-спектральной информации. Программное обеспечение построено на базе многооконного интерфейса, адаптированного к программной среде WINDOWS (рис.1.10) состоит из трех отдельных программных модулей, построенных таким образом, что любой из модулей, может быть активен. Главными из них являются: 1) программный модуль проведения эксперимента, 2) модуль первичной обработки масс-спектров, 3) модуль вторичной обработки данных.

1. Программный модуль проведения эксперимента обеспечивает автоматизацию процесса записи масс-спектров и выполнение следующих функций: выбор, настройка и запись параметров эксперимента, запись масс-спектральных данных, визуализация масс-спектров, как в процессе записи, так и после ее завершения, управление разверткой, диалог пользователя с ПК. Данная программа позволяет указывать диапазоны сканирования, скорость сканирования и шаг дискретизации.

2. Модуль первичной обработки масс-спектров выполняет следующие функции: выбор масс-спектров из базы данных, визуализация выбранного масс-спектра, калибровка шкалы масс, вычисление интенсивностей и площадей пиков, экспорт полученных результатов в файлы, коррекция фона, формирование данных обработки масс-спектров.

После записи масс-спектров производится первичная обработка каждого спектра по отдельности. На первом этапе вычитается постоянный или медленно меняющийся фон, обусловленный как смещением нуля усилителя постоянного тока, так и смещением нуля АЦП.

Программа вычитания фона инициализируется из главного окна программного комплекса после вызова обрабатываемого масс-спектра. На втором этапе вычисляются интенсивности массовых пиков. Предусмотрена возможность вычисления интенсивности пиков двумя способами – по амплитуде пика и по его площади. Данная программа позволяет использовать ее как при анализе изотопно-молекулярного состава смеси, так и при изотопном анализе.

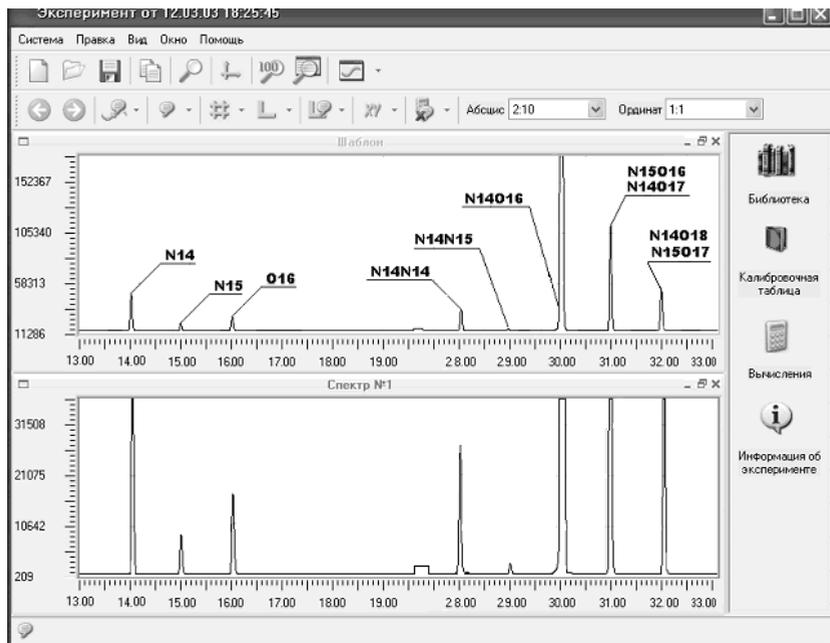


Рис.1.10. Окно программы «Просмотрщик».

Программа интегрирована в общий программный комплекс, и ее инициализация производится из главного окна после вызова туда обрабатываемого масс-спектра. Амплитуды пиков вычисляются путем нахождения максимального значения интенсивности. Площадь пиков вычисляется как сумма значений интенсивностей в каналах, соответствующих массам $M_0 - \Delta M < M < M_0 + \Delta M$

3. К возможностям программы вторичной обработки данных относятся определение концентраций изотопов в соответствии с выбранной методикой расчета, определение сходимости результатов серии параллельных измерений и определение воспроизводимости результатов по анализам, выполненным в разных условиях. После нахождения интенсивностей обрабатываемых пиков данные заносятся в таблицу, по которой с помощью программы Excel или Mathcad, рассчитываются средние значения концентраций изотопов кислорода, относительное среднеквадратическое отклонение и правильность.

РАБОТА С МАСС-СПЕКТРОМЕТРОМ МИ-1201

Конструктивно масс-спектрометр МИ-1201 выполнен в виде отдельных стоек, в которых смонтированы узлы и блоки прибора (рис. 1.11.).

Подготовка масс-спектрометра к измерениям

Подготовка к работе вакуумной системы масс-спектрометра. Для запуска прибора необходимо нажать кнопку «ВКЛ.» на панели управления, которая находится на стойке аналитической части. Далее необходимо включить пластинчато-роторный насос (ФН на рис. 1.5), повернув ручку «ФОРНАСОС» и через одну минуту нажать кнопку электромагнитного вентиля (ЭМК1, ЭМК2). Для определения давления на входе пластинчато-роторного насоса, которое контролируется термодатчиком (ПМТ-4М-1), необходимо переключатель на блоке измерения форвакуума (стойка индикации) переключить в положение «ФН». Если достижимое предельное давление, оказывается ниже 4 Па, необходимо отключить форнасос, а затем включить его снова.

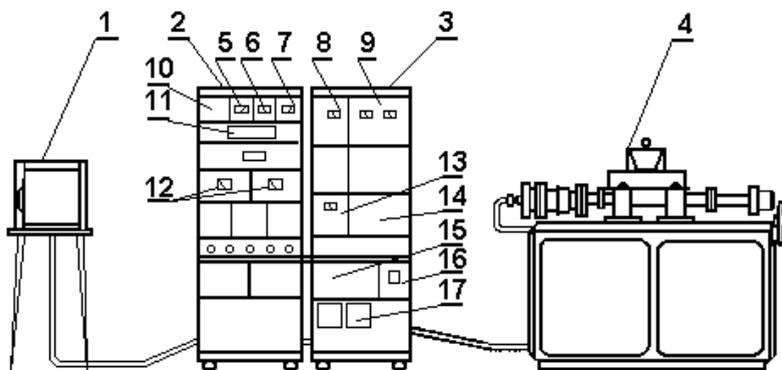


Рис. 1.11. Общий вид масс-спектрометра МИ-1201: 1 — персональный компьютер; 2 — стойка индикации; 3 — стойка формирования; 4 — стойка аналитической части; 5 — блок индикации форвакуума; 6, 7 — блоки измерения высокого вакуума; 8 — блок индикации ускоряющего напряжения; 9 — стабилизатор тока эмиссии; 10 — блок сигнализации; 11 — цифровой вольтметр; 12 — усилители постоянного тока; 13 — стабилизатор индукции; 14 — блок программирования; 15 — блок регулировки ускоряющего напряжения; 16 — блок питания фокусирующего магнита источника ионов, 17 — блок питания турбомолекулярного насоса

После достижения давления 4 Па , контролируемого термопарным датчиком на входе пластинчато-роторного насоса (ПМТ-4М-1), открыть вентиль сорбционной ловушки (В4). После достижения давления 4 Па открыть вентиль сорбционного насоса (В3). Необходимо чтобы давление на термопарном датчике в области сорбционного насоса (ПМТ-4М-3) было не ниже 1 Па , необходимо закрыть вентиль (В3) и открыть вентиль форбаллона (В1). Давление в форбаллоне контролируется термопарным датчиком, установленными на форбаллоне (ПМТ-4М-2). Для определения давления в области форбаллона, тумблер на блоке измерения форвакуума переключают в положение «ФБ». После

открытия вентиля форбаллона (В1) пластинчато-роторный насос (ФН) начинает откачивать форбаллон (ФБ), турбомолекулярные насосы (ТМН1, ТМН2), трубопроводы высоковакуумной откачки (ТВО1, ТВО2) и вакуумные камеры (КА, ИИ, ПИ). После того, как согласно показаниям термпарного датчика в области сорбционного насоса (ПМТ-4М-3) будет достигнуто давление не хуже 2 Па, а согласно показаниям термпарного датчика в области форбаллона не хуже 7 Па, необходимо включить турбомолекулярные насосы, тумблером «ТУРБОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ НАСОСЫ». После зажигания индикатора “NORMAL” на контроллере турбомолекулярных насосов (стойка формирования), целесообразно включить магнитно-ионизационные датчики (МИД1, МИД2) и по ним контролировать давление в высоковакуумной части масс-спектрометра. Измерение давления на турбомолекулярных насосах производится отдельными блоками измерения высокого вакуума.

Порядок включения каждого блока следующий:

- установите переключатель чувствительности магнитно-ионизационного манометра в положение 10^{-3} ;
- нажмите кнопку «БЛОКИРОВКА»;
- измерить давление, пользуясь переключателем чувствительности.

Длительное включение МИД при давлении $1 \cdot 10^{-2}$ недопустимо.

Если на контроллере турбомолекулярных насосов зажигается индикатор «FAIL», или индикатор «NORMAL» не зажигается в течение 5 мин после включения тумблера «ТУРБОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ НАСОСЫ» турбомолекулярные насосы необходимо выключить и разобраться в причине неисправности.

Подготовка к анализу стойки индикации и стойки формирования

Перед тем, как проводить измерения, необходимо прогреть электронные блоки стоек формирования и индикации (рис.1.11). Перед началом работы включить тумблеры «СЕТЬ», расположенные в нижних частях стоек формирования и индукции. Для этого произвести включением усилителя постоянного тока

одновременно с включение форвакуумного насоса, т.к. он должен быть прогрет в течение 1 – 2 ч. Включение усилителей произвести в следующей последовательности:

- установить переключатель делителя напряжения блоков УПТ II в положение «ОТКЛ»;
- включить тумблер «СЕТЬ», расположенный на панели блока усилителей;
- переключатель делителя напряжения установить в положение «0,05 В», и при помощи потенциометров регулировки нуля установить стрелки измерительных приборов в нулевое положение.

При достижении в области источника ионов давления $3 \cdot 10^{-3}$ Па включите блок питания источников ионов. При давлении выше $5 \cdot 10^{-3}$ Па реле вакуумной блокировки срабатывает и снимает питание с источника, при этом на верхней панели стойки индикации включается сигнальная лампочка «ПЛОХОЙ ВАКУУМ».

Для включения катода необходимо:

- установить тумблер «СЕТЬ» на панели блока в положение «включено»;
- правый индикаторный прибор должен показывать величину тока эмиссии катода около 1 мА , левый – величину ионизирующего напряжения 70 В.

Стабильность тока электромагнита анализатора в соответствии с ТУ (техническими условиями) устанавливается через 2-3 ч. после включения канала питания электромагнита анализатора. Поэтому включение канал необходимо производить до начала измерений следующим образом:

- открыть вентиль водяного охлаждения блока радиаторов;
- проверить подключение стабилизации индукции;
- в стабилизаторе индукции анализатора установить переключатель в положение «2А»;
- включить тумблер «СЕТЬ» стабилизации индукции анализатора и, нажав кнопку «БЫСТРО», выставить по амперметру блока ток 1 А.

Внимание: Категорически запрещается включать тумблер «Сеть» без включения водяного охлаждения блока радиаторов.

Включение ускоряющего напряжения производить при помощи тумблера «СЕТЬ» (расположен на передней панели блока ускоряющего напряжения). На передней панели блока расположен также переключатель «УСКОРЯЮЩЕЕ НАПРЯЖЕНИЕ», который подает ускоряющее напряжение на выход блока. Для прогрева блока требуется 2 – 3 ч. После достижения вакуума $5 \cdot 10^{-4}$ Па и включения катода включите переключатель «УСКОРЯЮЩЕЕ НАПРЯЖЕНИЕ» в крайнее правое положение, при этом стрелка на блоке настройки должна показывать 5 кV.

Включение блока питания фокусирующего электромагнита и блока индикатора массовых чисел производится за 15 – 20 мин до начала измерений при помощи тумблера «СЕТЬ».

Настройка масс-спектрометра на рабочий режим

Перед тем, как проводить анализ пробы, необходимо откачать зону пробоотбора. Для этого следует включить пластинчатороторный насос (ФН), повернуть ручку «ФОРНАСОС» и через одну минуту нажать кнопку электромагнитного вентиля (ЭМК1, ЭМК2). Для определения давления на пластинчато-ротормом насосе, которое контролируется термодатчиком (ПМТ-4М-1), необходимо переключатель на блоке измерения форвакуума переключить в положение «ФН». Если достижимое предельное давление, оказывается ниже 4 Па, необходимо отключить форнасос, а затем включить его снова.

После достижения давления 4 Па, необходимо закрыть вентиль форбалона (В1) и сорбционного насоса (В3). Открыть вентиль Н1 или Н2 в зависимости от того, к какой зоне пробоотбора подключена ампула с пробой, а затем открыть сорбционную ловушку (В4). После достижения предельного давления, контролируемого термодатчиком (ПМТ-4М-3), необходимо закрыть вентиль сорбционной ловушки и открыть вентиль сорбционного насоса. После достижения предельного давления, контролируемого термодатчиком (ПМТ-4М-3), закрыть вентиль Н1 или Н2, открыть вентиль форбалона (В1). Анализ можно проводить после достижения давления не хуже $2 \cdot 10^{-4}$ Па.

Для проведения анализа необходимо напустить пробу в зону пробоотбора, открыв вентиль ампулы. Через 2 минуты открыть натекатель ВВ1 или ВВ2. Для настройки масс-спектрометра используется блок усилителя постоянного тока, блок настройки и блок стабилизации индукции.

Перед тем, как начать настройку, ручку «ВОЛЬТМЕТР» на блоке усилителя постоянного тока необходимо поставить в положение 0,05 V. На блоке программирования ручку «ГРУБО» и ручку «ПЛАВНО» поставить в положение «1». Настройка осуществляется на блоке стабилизатора индукции анализатора с помощью ручек «ИНДУКЦИЯ»: «ГРУБО», «ПЛАВНО» и с помощью кнопок «БЫСТРО». И с помощью ручек «ФОКУСИРУЮЩЕЕ», «КОРРЕКЦИЯ», «ВЫТЯГИВАЮЩЕЕ», которые находятся на блоке настройки, надо настроиться на максимальное значение амплитуды пика по вольтметру на блоке усилителя постоянного тока.

Значение на блоке усилителя постоянного тока не должно превышать 50V. Если стрелка на вольтметре показывает более 50V, необходимо закрутить натекатель ВВ1 или ВВ2.

Перед тем, как начать работу с комплексом программ, необходимо на блоке программирования ручку «ГРУБО» поставить в положение «2», а ручку «ПЛАВНО» поставить в положение «б».

Измерение изотопных концентраций

Инициализация главного интерфейсного модуля производится путем нажатия левой клавиши мыши на иконке, находящейся на рабочем столе компьютера. Для записи масс-спектра необходимо выбрать графу «Проведение экспериментов». Перед тем, как начать запись, следует провести градуировку, для этого в меню выбрать «СИСТЕМА», а затем «ГРАДУИРОВАНИЕ». (Перед каждой записью проводить градуировку необязательно.) Затем, выбрав графу «ПРОВЕСТИ ЭКСПЕРИМЕНТ» в меню «СИСТЕМА», произвести запись масс-спектра.

После окончания записи просмотреть полученный масс-спектр можно с помощью программы «ПРОСМОТРОВЩИК», которая находится в главном меню, с помощью этой программы можно

просмотреть масс-спектр, выбрав иконку «Открыть существующий документ», и обработать его, выбрав иконку «Вычисления».

Настройка прибора при проведении анализа

1. По градуировочной кривой определить значение ЭДС датчика Холла, соответствующее значению искомой массы ионов.

2. Настроить масс-спектрометр на регистрацию ионов искомой массы для чего:

- регулировкой тока электромагнита кнопками «ИНДУКЦИЯ», «БЫСТРО» и ручками «ГРУБО», «ПЛАВНО» установить напряженность магнитного поля, соответствующую требуемому значению ЭДС;
- подобрать диапазон измерения используемого усилителя постоянного тока, соответствующий интенсивности детектируемого ионного пучка.

Примечание. *При отсутствии сигнала следует провести его дополнительный поиск указанной выше регулировкой тока электромагнита.*

3. Оптимизировать работу источника ионов подбором напряжений на его электродах, добываясь максимального значения регистрируемого УПТ сигнала, для этого:

- регулировкой ионизирующего напряжения подобрать оптимальную энергию ионизирующих электронов;
- ручками «КОРРЕКЦИЯ», «ВЫТЯГИВАЮЩЕЕ», «ФОКУСИРУЮЩЕЕ» оптимизировать режимы вытягивания ионов из ионизационной камеры и их фокусировки;
- ручками «ГРУБО» и «ПЛАВНО» установить ток фокусирующего магнита источника ионов, обеспечивающего наилучшую фокусировку ионизирующих электронов;
- повторить описанную выше операцию оптимизации работы источника ионов до получения наилучшего результата.

4. Произвести линейную развертку требуемого участка масс-спектра, пользуясь переключателем направления развертки $M \downarrow$ - $M \uparrow$, который расположен в блоке программирования. При этом желаемую скорость развертки подобрать переключателями

«ГРУБО» и «ПЛАВНО», ориентируясь на ширину пика, записанного на экране монитора.

5. По значениям ЭДС датчика Холла с помощью градуировочной кривой определить массы регистрируемых ионов.

Выключение масс-спектрометра

Выключение прибора выполняется в следующем порядке:

- поставить переключатели диапазонов усилителей постоянного тока в положение ОТКЛ и выключить их питание тумблерами СЕТЬ;
- выключить стабилизатор индукции анализатора;
- поставить переключатель ГРУБО в блоке регулировки ускоряющего напряжения в положение ОТКЛ и выключить блок;
- выключить блок задания тока эмиссии, предварительно установив минимальное значение тока эмиссии;
- выключить блоки измерения высокого вакуума, установив переключатель чувствительности блоков в положение ОТКЛ и выключив СЕТЬ;
- закрыть высоковакуумные вентили;
- выключить турбомолекулярные насосы;
- закрыть вентиль ФОРБАЛЛОН;
- закрыть вентиль сорбционной ловушки;
- выключить питание форвакуумного насоса;
- через 20 – 30 мин отключить водяное охлаждение.

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ И ЗАДАНИЕ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Исходные данные. В качестве анализируемой пробы выбирается газ (CO_2 , Ne – по заданию преподавателя) и измеряются относительные распространенности стабильных изотопов.

Задание. Ознакомиться с принципом действия масс-спектрометра МИ-1201, его элементами, порядком включения и настройки. Перед измерением изотопного состава анализируемой

пробы записать его спектр и оценить разрешающую способность. Далее напустить газ в источник ионов и записать масс-спектр газа. Затем по масс-спектрам определить ионные токи и вычислить относительные концентрации изотопов и погрешности результатов измерений. Произвести запись масс-спектров от 10 до 20 раз (задается преподавателем).

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Работа выполняется в соответствии со следующими этапами.

1. Включить и подготовить масс-спектрометр МИ-1201 к измерениям.

2. Произвести напуск пробы в источник ионов, следя за тем, чтобы давление в источнике не превышало $(1 - 3) \cdot 10^{-4}$ Па.

3. Записать 3-5 раз масс-спектр фона в области 11-47 а.е.м. изотоп ^{202}Hg и оптимизировать работу источника ионов.

4. Записать массовые спектры пробы 10-20 раз..

5. Произвести обработку масс-спектров и определить концентрации изотопов..

Первый этап выполняется согласно описанию работы масс-спектрометра МИ-1201. Далее, изменяя магнитное поле, по шкале индикатора массовых чисел настраивают масс-спектрометр на измерение тока одного из анализируемых изотопов. Регулируя режим работы источника (т.е. вытягивающее, фокусирующее, ионизирующее напряжения, ток эмиссии и положение магнита источника), добиваются максимального электронного тока на коллекторе. Далее записывают массовый спектр с помощью компьютера. Для этого устанавливают магнитное поле с таким расчетом, чтобы обеспечить запись пиков всех изотопов, включают запись масс-спектра и развертку.

После записи спектра оценивают разрешающую способность прибора и приступают к измерениям изотопного состава изучаемого элемента. Далее записывают изотопные масс-спектры CO_2 (10-20 спектров).

По результатам измерений вычисляют относительные концентрации изотопов.

После выполнения работы выключают масс-спектрометр.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Ниже приведены выражения, которые необходимо использовать для статистической обработки результатов измерений интенсивности изотопных пиков. Концентрации каждого изотопа одиночного измерения определяются по формуле:

$$c_i = k \frac{I_i}{\sum_{i=1}^n I_i},$$

где I_i – токи ионов каждого из n изотопов исследуемого элемента; k – коэффициент дискриминации прибора, определяемый по результатам анализов эталонных проб (в нашем случае $k=1$). Далее в каждом измерении определяются средние значения концентраций

$$\bar{c}_i^N = \frac{\sum_{i=1}^N C_i}{N},$$

где \bar{c}_i^N – среднее значение концентраций i -го изотопа по результатам одного измерения; $N \sim 10$ – количество пиков i -го изотопа. В каждом определении находятся следующие величины:

$$\bar{c}_i^m = \frac{\sum_{i=1}^m C_i}{m}, \quad S_{ri}^m = \sqrt{\frac{\sum (\bar{c}_i^N - \bar{c}_i^m)}{m-1}},$$

где m – количество измерений в одном определении; S_{ri}^m – относительное среднее квадратическое отклонение внутри одного определения. Затем вычисляют средние значения концентраций каждого изотопа по результатам l определений и воспроизводимость результатов анализа по значению относительного среднего квадратического отклонения анализа:

$$\bar{c}_i^l = \frac{\sum_l \bar{c}_i^m}{l}, S_{ri}^l = \frac{1}{\bar{c}_i^l} \sqrt{\frac{\sum (\bar{c}_i^m - \bar{c}_i^l)^2}{l-1}}.$$

Годность результатов параллельных определений \bar{c}_i^m устанавливают в зависимости от степени их отклонения от \bar{c}_i^l . Результат параллельного определения признают годным, если выполняется условие:

$$|\bar{c}_i^l - \bar{c}_i^m| < \beta \cdot S_r \cdot \bar{c}_i^l,$$

где S_r – относительное среднее квадратическое отклонение метода; β – множитель, значение которого зависит от принятой доверительной вероятности P и количества параллельных определений, по которым вычислено \bar{c}_i^l . Когда $l=2$, годность устанавливают при $P=0,95$, принимая в качестве доверительного отклонения $1,4 \cdot S_r \cdot \bar{c}_i^l$, причем оба результата признают годными в случае выполнения условия:

$$|\bar{c}_i^1 - \bar{c}_i^2| < 2,8 \cdot S_r \cdot \bar{c}_i^{2,1}.$$

Если после проверки годных результатов останется меньше, чем требуется по методике, то выполняют нужное количество новых определений, не отбрасывая старых данных, но не меньше двух, и повторяют проверку при $P=0,99$. В качестве результата анализа A принимается величина \bar{c}_i^l , в которую необходимо ввести поправку для исключения систематических погрешностей (если они присутствуют).

Доверительные границы случайной погрешности ε вычисляются в тех же единицах, что и результат анализа, на основании указанного в аналитической методике значения S_r по формуле:

$$\Delta = \varepsilon = \pm \frac{2 \cdot S_r \cdot \bar{c}_i^l}{\sqrt{l}}.$$

Результат представляется в виде $A \pm \Delta$.

ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Отчет о лабораторной работе должен быть выполнен в соответствии с требованиями, предъявляемыми к составлению научных отчетов (ГОСТ 1.32-81). В отчете обязательно привести следующие материалы:

- схему аналитической части масс-спектрометра;
 - значение разрешающей способности;
 - значение изотопической чувствительности;
 - упрощенная схема вакуумной системы масс-спектрометра;
 - результаты статистической обработки полученных данных: средние значение концентраций изотопов по каждому анализу; средние значения концентраций изотопов по результатам двух анализов; средние квадратические отклонения определений концентраций (усреднения должны проводиться по концентрациям изотопов, а не по ионным токам); установление годности результатов параллельных анализов при заданном относительном среднем квадратичном отклонении метода (либо оценка относительного среднего квадратического отклонения метода);
 - истинное значение концентраций исследуемых изотопов;
 - анализ источников ошибок (из них выделить главные).
- Все цифровые результаты оформляются в виде таблиц.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сысоев А.А., Артаев В.Б., Кашеев В.В. Изотопная масс-спектрометрия. М.: Энергоатомиздат, 1993, § 1.2, 2.1, 2.2, 5.1.
2. Сысоев А.А., Чупахин М.С. Введение в масс-спектрометрию. М.: Атомиздат, 1977, § 2.4, 10.1, 10.3, 11.1 – 11.4.
3. Сысоев А.А. Физика и техника масс-спектрометрических приборов и электромагнитных установок. М.: Энергоатомиздат, 1983, § 7.1.
4. Сысоев А.А. Физические основы масс-спектрометрического метода анализа. М.: МИФИ, 1978, гл.5, § 5.2, 5.3.
5. Светозаров В.В. Основы статистической обработки результатов измерений. М.: МИФИ, 1983.

Лабораторная работа 2

МАСС-СПЕКТРОМЕТР С ИОНИЗАЦИЕЙ В ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМЕ ДЛЯ ИЗОТОПНОГО И ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА

Цель: изучение характеристик масс-спектрометра с ионизацией в индуктивно связанной плазме *Elan DRC-e (PE Sciex, Канада)* и проведение элементного анализа воды.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС или в англоязычной литературе ICP-MS – inductively coupled plasma mass spectrometry) сегодня является одним из наиболее универсальных методов анализа элементного состава вещества. В аналитической химии масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой заняла место чрезвычайно быстрого, эффективного и высокочувствительного метода количественного одновременного определения многих элементов в широком диапазоне концентраций. Этот метод предназначен для анализа жидких, твердых и газообразных проб с обширным спектром применений: экология; медицина; биология; геология и геохимия; криминалистика; фармацевтическая, пищевая, полупроводниковая, металлургическая, химическая, ядерная промышленность и др.

Другой задачей метода является измерение с высокой точностью соотношений концентраций изотопов различных элементов в разнообразных объектах анализа. Применение метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для измерений изотопных отношений стало возможным благодаря достаточно хорошей стабильности ионного источника (индуктивно связанная плазма) и высокой эффективности ионизации в нем атомов любых элементов.

Масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой позволяет определять содержание большинства элементов периодической

системы. Этим методом обычно не определяются такие элементы как H, He, C, N, O, F, Ne, Cl, Ar, Kr, Xe.

Устройство ввода пробы

Как правило, масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой применяется для элементного и изотопного анализа жидких проб. Однако твердые пробы также могут анализироваться, используя устройство с лазерной абляцией либо нагреваемую ячейку для испарения пробы. Газовые пробы могут непосредственно вводиться в масс-спектрометр.

Устройство ввода жидких проб пробы масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой состоит из перистальтического насоса, распылителя, распылительной камеры и предназначено для транспортировки и перевода аэрозоля пробы в поток аргона (рис. 2.1).

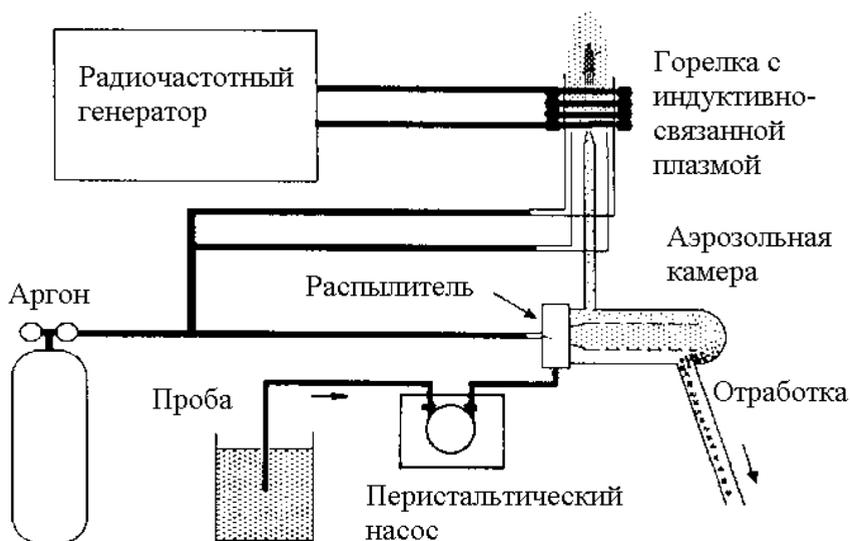


Рис. 2.1. Схема источника ионов масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой с подключенным устройством ввода жидкой пробы

Поскольку частицы аэрозоля имеют большое соотношение площади поверхности к объему, то уже при их движении через достаточно протяженную распылительную камеру начинается быстрое испарение паров жидкости (растворителя) с поверхности частиц, что ведет к уменьшению их размера. Ионы и молекулы элементов могут испаряться как индивидуально, так и в виде кластеров с молекулами растворителя.

Степень перераспределения концентраций элементов в аэрозоле может зависеть от размера частиц и меняться от содержания кислот, а также от концентрации и вида матричного вещества в растворе. Поскольку распылительная камера предназначена для отбора только мелкодисперсного аэрозоля, то это ведет к некоторому изменению элементного состава аэрозоля, вводимого в плазму разряда, по сравнению с составом исходного раствора (перед распылением).

Отбор конденсированной фазы может осуществляться способом лазерной абляции (LA-ICP-MS – laser ablation), позволяющим иногда устранить стадию пробоподготовки и значительно расширить применение метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

При взаимодействии сфокусированного мощного лазерного излучения с поверхностью твердой пробы происходит сильный мгновенный нагрев локального участка, что ведет к взрывообразному термическому испарению компонентов пробы и даже образованию плазменного факела. Получаемые в результате такого воздействия на пробу газообразная фаза и мелкодисперсный аэрозоль потоком аргона (иногда гелия) транспортируются в осевую зону факела индуктивно связанного разряда плазмы. Дальнейшие процессы трансформации компонентов пробы аналогичны варианту ввода в плазму аэрозоля растворов.

Температура в области фокального пятна определяется сложным комплексом характеристик излучения самого лазера и взаимодействующего с ним материала: абсорбционными свойствами исследуемой пробы по отношению к спектральным характеристикам излучения, явлениями теплопереноса в материале и характером процессов испарения с поверхности. Достижимая при лазерном воздействии температура локального участка

пробоотбора влияет на абляционную массу и состав испарившейся газовой фазы.

Большая роль импульсного термического характера лазерного воздействия обуславливает не вполне представительный отбор из твердой фазы разных элементов, которые находятся в ней в виде соединений с различающимися температурами плавления, кипения, термического разложения и фото разложения. Это приводит к фракционированию поступления элементов и изотопов в газовую фазу, доставляемую затем в масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой. Кроме того, вариации плотности энергии по сечению лазерного пучка, взаимодействующего с поверхностью пробы, могут иметь своим результатом формирование значительного температурного градиента на участке абляции, особенно по периферии лазерного кратера, что, в свою очередь, усиливает и делает практически непредсказуемыми эффекты фракционирования.

Размеры аэрозольных и кластерных частичек, образованных при лазерной абляции, зависит от длины волны используемого лазерного излучения, мощности импульса, материала пробы и состояния ее поверхности, а также от используемого газа носителя. Дополнительно к фракционированию элементов при лазерной абляции, есть и неполное испарение в плазме крупных частичек конденсированного аэрозоля, поступающего от лазерной абляции. Это приводит дополнительному фракционированию элементов.

Известно, что фракционирование изотопов элементов при термическом испарении наиболее сильно проявляется для легких элементов. Наличие фракционирования изотопов и элементов при лазерной абляции проб приводит к возникновению эффекта дискриминации по массе на стадии пробоотбора приборами LA-ICP-MS. Подобная возможность фракционирования элементов и их изотопов обязательно должна учитываться при проведении изотопного анализа с пробоотбором способом лазерной абляции.

Источник ионов

Источник ионов масс-спектрометра представляет собой горелку с индуктивно связанной плазмой, в которой при атмосферном

давлении и происходит ионизация пробы. Проба в аргоновую плазму подается в виде аэрозоля или газа через инжектор, находящийся в центре горелки (Рис. 2.1). Температура плазмы в зоне ионизации составляет 6000-8000°С.

Плазменный факел зажигается с помощью высоковольтного разряда и специального электрода и поддерживается в ИСП-горелке, представляющей собой две concentрических кварцевых трубки и центральной трубки-инжектора, через которые проходит чистый аргон с потоком 15-18 л/мин. Мощность к горелке подводится от радиочастотного (типично 27 или 40 МГц) генератора через спиральную катушку-индуктор. Индуктор формирует поле, удерживающее плазменное образование внутри горелки. ИСП-плазма динамически поддерживается и стабильна во времени, т.к. размеры горелки, расходы аргона и подводимая мощность хорошо согласованы.

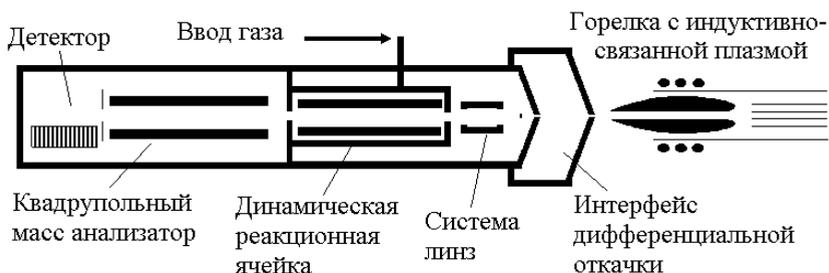


Рис. 2.2. Схема масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой

При попадании пробы в виде аэрозоля в плазменный факел жидкие капли содержащие основу пробы и определяемые элементы осушаются до твердого состояния и нагреваются до перевода в газовую фазу. При дальнейшей транспортировке атомов через плазму происходит поглощение энергии из плазмы, приводящее в конечном итоге к формированию преимущественно однозарядных ионов. Ионы и неионизированное вещество покидают плазменный факел и попадают в специальный интерфейс, состоящий из серии конусов с отверстиями с системой дифференциальной откачки.

Интерфейс дифференциальной откачки

Интерфейс дифференциальной откачки (рис. 2.2) обеспечивает транспортировку ионов из области атмосферного давления в источнике ионов в область высокого вакуума масс-анализатора. Типично, интерфейс состоит из 2-х конусов в форме воронок. За ними закрепились названия-кальки (с английского) сэмплер и скиммер. Сэмплер расположен в непосредственной близости от плазменного факела, а скиммер расположен в нескольких миллиметрах за сэмплером. Каждый из конусов имеет в вершине отверстие примерно 1 мм в диаметре, которое позволяет ионам проходить через них. Конусы изготавливаются из никеля или платины и помещаются на охлаждаемое водой металлическое основание, чтобы избежать их перегрева. Область между двумя конусами откачивается пластинчато-роторным насосом до давления, равное несколько торр (мм. рт. ст.).

Система линз

Поскольку практически все ионы, генерируемые в плазме, положительно заряжены, ионный пучок имеет тенденцию к расхождению. Система линз, расположенная непосредственно за интерфейсом (рис. 2.2), обеспечивает фокусировку выходящего из интерфейса ионного пучка на входе в квадрупольный анализатор с целью увеличения трансмиссии. Это достигается прохождением пучка через положительно заряженный металлический цилиндр, который действует как фокусирующая линза. Напряжение на линзе задается оптимальное для каждой фокусируемой массы ионов. Для защиты системы фокусировки и регистрации ионов от фотонов, нейтральных и недоиспарившихся частиц служит теневой экран (металлическая пластинка на оси потока ионов).

Масс-анализатор

В большинстве случаев в масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой применяются квадрупольные масс-спектрометры. Одной из проблем масс-спектрометров с

индуктивно связанной плазмой являются изобарные помехи, т.е. спектральные наложения изотопов различных элементов с одинаковым отношением заряда к массе. Кроме того, в аргонной плазме наряду с полезными атомарными ионами формируются паразитные молекулярные ионы типа Ar_2^+ , ArO^+ , ArH^+ , ArOH^+ , ArN^+ и др., а также двухзарядные ионы, которые вносят дополнительные спектральные помехи. Для того чтобы избавиться от этих наложений, используют секторные масс-спектрометры высокого разрешения с двойной фокусировкой (со скрещенными электростатическим и магнитным полями). Приборы высокого разрешения относительно дороги, но высокочувствительны и обеспечивают несколько более высокую точность измерения концентраций изотопов. Такие приборы эффективно устраняют молекулярные ионные наложения (элемент-О, элемент-Н, элемент-Аг), но во многих случаях не могут устранить изобарные наложения.

Для снижения изобарных и молекулярных помех также используются мультипольные реакционные ячейки, устанавливаемые в обычных квадрупольных масс-спектрометрах. Ячейку заполняют разреженным химически активным газом (например аммиаком, кислородом или метаном), а определяемые ионы дрейфуют в ней по инерции и под действием специальных электромагнитных полей по направлению к основному квадрупольному масс-анализатору и детектору. В самом простом случае молекулы напускаемого в ячейку газа в результате столкновений нейтрализуют паразитные молекулярные и изобарные ионы, образующиеся в индуктивно связанной плазме и плазменном интерфейсе. Более эффективно преобразование (при обмене зарядами в ионно-молекулярных реакциях) конкретных паразитных ионов в молекулярные ионы с другой массой, что избавляет от специфических наложений. В качестве мультипольных ячеек применяют квадрупольные, гексапольные или октапольные системы. Иногда для тех же целей используют высокочастотные ионные ловушки. Лучше всего зарекомендовали себя квадрупольные динамические реакционные системы (ДРС), которые перестраиваются синхронно с основным масс-анализатором. Такие системы дают возможность проведения

направленных ионно-молекулярных реакций и отсекают возможные вторичные помехи в верхнем и нижнем диапазонах масс. В результате обычные квадрупольные масс-спектрометры с мультипольными реакционными ячейками стали серьезной альтернативой более дорогим секторным масс-спектрометрам высокого разрешения.

Квадрупольный масс-анализатор состоит из четырех стержней, как правило, 8 – 15 см длиной и 1 см в диаметре. Квадрупольный масс-спектрометр работает по антирезонансному принципу. При прохождении ионов в электромагнитном поле, имеющем определенное распределение и меняющемся во времени, часть ионов может иметь ограниченную амплитуду колебаний. Амплитуда колебаний другой части ионов может неограниченно возрастать со временем. Ионы с ограниченной амплитудой колебаний собираются приемником и регистрируются. Ионы с неограниченной амплитудой колебаний нейтрализуются на

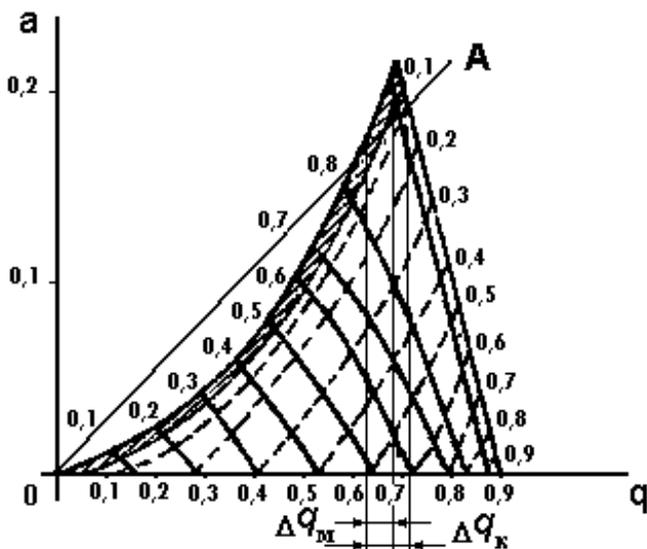


Рис. 2.3. Треугольник стабильности траекторий ионов в анализаторе

поверхностях электродов. Если выбрать режим работы анализатора таким образом, чтобы ограниченную траекторию имели ионы в ограниченном диапазоне масс, то такой анализатор будет работать как фильтр масс. Перестраивая комбинацию напряжений и частот, масс-анализатор способен регистрировать различные элементы и изотопы.

В квадрупольном масс-анализаторе по устойчивым траекториям проходят только те ионы, для которых точки с параметрами a и q попадают в треугольник стабильности (рис. 2.3), где $a = 8eU / Mr_0^2 \omega^2$, $q = 4eV / Mr_0^2 \omega^2$. Чем ближе точка, характеризующая фиксированными a и q , расположена к вершине треугольника, тем выше разрешающая способность масс-спектрометра. Из формулы для выражения a и q имеем

$$R = M / \Delta M = q / \Delta q.$$

Поскольку квадрупольный масс-спектрометр способен одновременно регистрировать только ионы с определенным отношением m/z , его важной характеристикой является скорость сканирования, показывающая, как быстро может быть получена информация обо всех компонентах пробы. Современные квадрупольные масс-анализаторы осуществляют сканирование от $m/z=1$ до $m/z=260$ за время менее 0,1 с.

Детектор

Детектор на основе вторично-электронного умножителя с дискретным динодом обеспечивает счет ионов, проходящих через квадруполь. Современные детекторы и системы регистрации обеспечивают регистрацию и импульсного (импульсов тока от отдельных ионов) и аналогового (ток от множества ионов) сигналов. ВЭУ с дискретным динодом состоит из набора изолированных динодов, покрытых материалом с коэффициентом эмиссии вторичных электронов больше 1. Дискретный динод представляет собой проводящий металлический субстрат, покрытый тонким поверхностным оксидным слоем. С помощью делителя напряжения на диноды подаются питающие потенциалы,

способствующие формированию электронной лавины. ВЭУ с дискретным динодом характеризуются низким уровнем шума и высоким динамическим диапазоном. Типичный уровень фона систем регистрации составляет 0.1-1 импульсов в секунду, а достигаемый динамический диапазон регистрируемых интенсивностей ионов – более 10^9 .

Система автоматизации и сбора данных

Система автоматизации и сбора данных обеспечивает управление прибором и алгоритмом сбора данных с целью получения окончательных данных о концентрации компонент пробы.

Автоматизация прибора подразумевает программный контроль всех типовых процедур управления и оптимизации. Программное обеспечение также обеспечивает перевод результатов измерений в удобный для последующей обработки вид и предлагает возможности для разработки аналитических методов, калибровки данных и подготовки отчетов.

Вакуумная система

Вакуумная система масс-спектрометра обеспечивает необходимый вакуум для интерфейса дифференциальной откачки, ионной оптики, квадрупольного масс-анализатора и детектора. Вакуумная система включает высоковакуумный турбомолекулярный насос, осуществляющий быструю откачку камеры анализатора до давления 10^{-6} - 10^{-5} Торр, и два пластинчатороторных форвакуумных насоса, один из которых обеспечивает откачку интерфейса дифференциальной откачки до давления несколько торр, а второй используется для предварительной откачки турбомолекулярного насоса.

На рис. 2.4. представлен внешний вид масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой.



Рис. 2.4. Внешний вид масс-спектрометра Elan DRC-e (PE Sciex, Канада).

РАБОТА С МАСС-СПЕКТРОМЕТРОМ ELAN DRC-E

Подготовка масс-спектрометра к измерениям

1. Включить питание от сети переменного тока и сетевые тумблеры на ИСП-масс-спектрометре;
2. Включить вакуумную систему ИСП-масс-спектрометра, откачать его до достижения необходимого давления;
3. Включить подачу аргона и циркуляционную систему охлаждения;
4. Включить плазму.

Выключение масс-спектрометра

1. Выключить плазму;
2. Выключить циркуляционную систему охлаждения;
3. Включить турбомолекулярный насос ИСП-масс-спектрометра и электропитание масс-спектрометра;
4. Через 10 минут после выключения турбомолекулярного насоса перекрыть подачу аргона к масс-спектрометру.

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ И ЗАДАНИЕ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Исходные данные. В качестве исследуемой пробы выбирается водопроводная вода.

Задание. Ознакомиться с принципом действия масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой Elan DRC-e, его элементами, порядком включения и настройками. Проверить настройку распыления (Nebulizer gas flow) и фокусировку ионов (Lens voltage). Провести калибровку системы в режиме Обзорного количественного анализа (TotalQuant) и измерение элементного состава анализируемой пробы. Вывести концентрации элементов и погрешности измерений на экран и принтер.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Включить и подготовить масс-спектрометр Elan DRC-e к измерениям.
2. Произвести отбор водопроводной воды для элементного анализа и подготовить бидистиллированную или деионизованную воду, промывочный 1% раствор HNO₃ и настроечный (калибровочный) раствор (содержащий одновременно Mg, Cu, Cd, In, Pb по 10 мкг/л).
3. Провести настройку (проверку) потока распыляющего газа (Nebulizer Gas Flow) и фокусирующего напряжения на линзе (Lens Voltage).
4. Определить разрешающую способность масс-спектрометра на уровне 10% от интенсивности пиков по однозарядным ионам

изотопов Mg-24, Cu-63, Cd-114, Pb-208. Для этого провести измерение в режиме сканирования с 20 точками на пик (на а.е.м.). В программном обеспечении масс-спектрометра использовать рабочее поле Tuning.wtk в режиме “Peak width only” (“только ширина пика”), включив в метод указанные выше изотопы.

5. Определить интенсивность фона. Для этого определить значения среднего арифметического и стандартного отклонения (параметр SD) интенсивности фона на массах 9, 59, 114, 208, 220 а.е.м. при распылении бидистиллированной или деионизованной воды. В методе указывать: режим скачков по пикам (“peak hopping”), включать режим “AutoLens”, задавать 20 измерений (“n=20”) с временем сбора сигнала 3 секунды на массу. Параметр «стандартное отклонение» (“Standard Deviation” или SD) автоматически рассчитывается в программном обеспечении ИСП масс-спектрометра. Для этого надо включить этот параметр в форму отчета.
6. Осуществить ввод и анализ водопроводной воды.
7. Промыть систему подачи 1% раствором HNO₃, а затем деионизованной водой.
8. Обратить внимание на элементы с наибольшей концентрацией в водопроводной воде (Na, Mg, Ca и др.) и концентрацию вредных примесей (Be, Cd, Pb, и др.). Распечатать результаты и сравнить с таблицей Предельно допустимых концентраций (ПДК) элементов в воде (ГОСТ).
9. После выполнения работы выключить масс-спектрометр.

ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В отчете о лабораторной работе должно быть приведено следующее:

- схема аналитической части масс-спектрометра с пучком ионов анализируемого элемента;
- схема вакуумной системы масс-спектрометра;
- значение разрешающей способности, рассчитанное по масс-спектрам выбранных изотопов;

- результаты обработки полученных данных: значений концентраций элементов;
 - анализ источников ошибок (из них выделить главные);
- Все цифровые результаты оформляются в виде таблиц.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Перечислить масс-спектрометрические методы элементного анализа. Какие достоинства и недостатки присущи каждому из этих методов ?
2. Перечислить элементы, определение которых затруднено методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Чем это объясняется?
3. Какие масс-анализаторы применяются в масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой? Какие достоинства и недостатки им присущи?
4. Какие существуют методы разрешения изобар в масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой? Какие достоинства и недостатки им присущи?
5. Каково назначение и принцип действия
 - (1) Горелки с индуктивно связанной плазмой;
 - (2) Интерфейса дифференциальной откачки;
 - (3) Квадрупольного масс-анализатора;
 - (4) ВЭУ с дискретным динодом?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пупышев А.А., Сермягин Б.А. Дискриминация ионов по массе при изотопном анализе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, Екатеринбург.: УПИ, 2006.
2. Пупышев А.А., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург, УрО РАН: 2006.
3. Большаков А.А., Ганеев А.А., Немец В.М., Перспективы аналитической атомной спектроскопии, Успехи химии. 75 (4), 2006. С. 322-338.

Лабораторная работа 3

АНАЛИЗ СОСТАВА ЖИДКОЙ СМЕСИ НА КВАДРУПОЛЬНО-ВРЕМЯПРОЛЕТНОМ МАСС- СПЕКТРОМЕТРЕ

Цель: изучение комбинированного тандемного квадрупольно-времяпролетного масс-спектрометра *QStar Elite (MDS Sciex Applied Biosystems, Канада)* и определение состава жидкой смеси.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Комбинированный тандемный квадрупольно-времяпролетный масс спектрометр (QqTOF), предназначен для решения широкого круга исследовательских и прикладных задач. Применение в одном приборе двух масс-анализаторов и расположенной между ними ячейки столкновений позволяет проводить фрагментацию и последующий масс спектрометрический анализ предварительно отобранных родительских ионов пробы, тем самым существенно повышая достоверность определения структуры молекул пробы.

Возможность применения различных источников ионов позволяет использовать прибор для анализа как жидких, так и газовых смесей. Метод тандемной масс-спектрометрии может быть использован для самых разнообразных приложений – от структурного анализа небольших молекул до качественного и количественного анализа протеинов и пептидов. Потоки элюента от 2 нл/мин до 2 мл/мин (в зависимости от источника ионов) позволяют совмещать прибор с различными системами для разделения сложных смесей – от электрофореза и нано ВЭЖХ до высокоскоростной ВЭЖХ. Прибор может быть совмещен со спектрометром ионной подвижности.

Система ввода пробы

Для ввода образца в приборе предусмотрены следующие устройства:

1. Стандартный интегрированный шприцевой насос для работы с потоками от 10 нл/мин до 10 мл/мин. Величину потока определяют условиями ввода.

2. 10-портовый 2-позиционный вентиль.

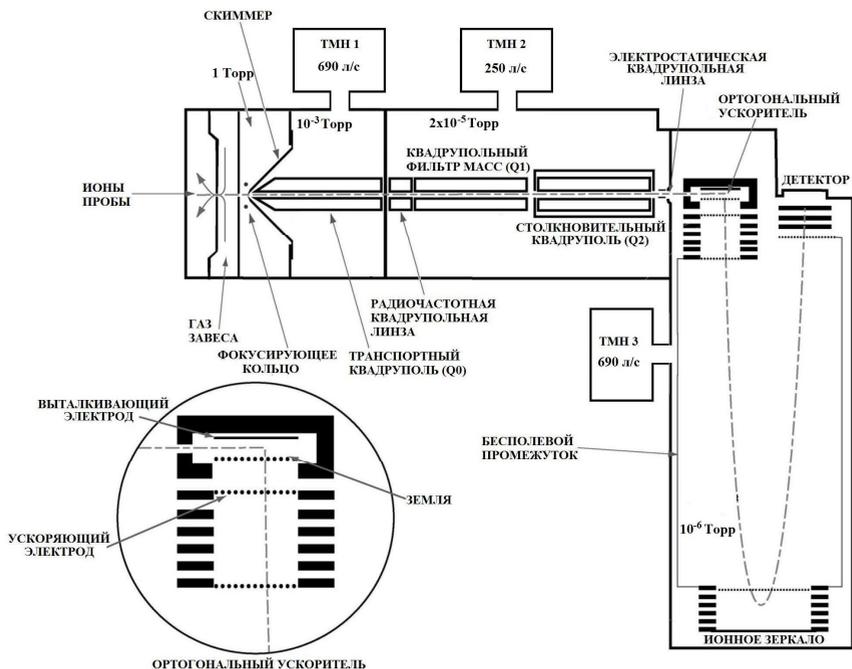


Рис. 3.1. Принципиальная схема аналитической части тандемного квадрупольно-времяпролетного масс-спектрометра QStar Elite

Источник ионов

В комбинированном тандемном квадрупольно-времяпролётном масс-спектрометре принципиально предусмотрена возможность применения следующих методов ионизации пробы:

- химическая ионизация при атмосферном давлении (APCI),
- фотоионизация при атмосферном давлении (APPI),

- электрораспыления (ESI),
- стимулированная матрицей лазерная десорбция (MALDI).

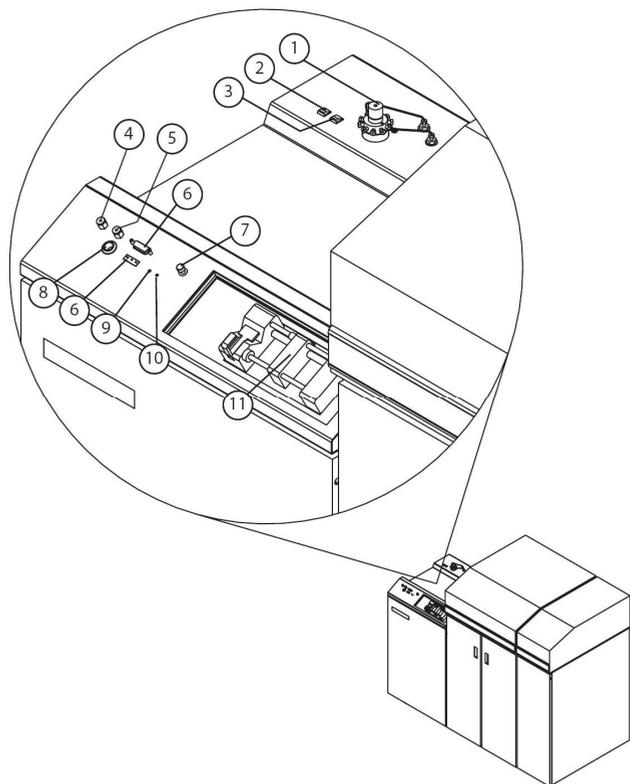


Рис. 3.2. Панель источника ионов тандемного квадрупольно-времяпролетного масс-спектрометра QStar Elite

Источник электрораспыления преобразует ионы из жидкой фазы в газовую фазу. Образцы вводятся через распылитель с высоким напряжением, вызывая распыление небольшого количества заряженных частиц. В ионном источнике ионы переходят в газовую фазу с поверхностного слоя дробящихся капель посредством процесса, названного «ионное испарение».

Комбинированный тандемный квадрупольно-времяпролётный масс-спектрометр оснащен источником ионов с электрораспылением с дополнительным горячим потоком осушенного газа (4000 °С) ортогонально к струе заряженных капель из электрораспылителя для повышения скорости испарения растворителя пробы в случае больших потоков.

Источник ионов с электрораспылением позволяет непосредственно наблюдать ввод через стеклянное окошко, и снабжен удобным доступом к вакуумному интерфейсу. Источник включает следующие внешние соединения (рис. 3.2):

- девятипозиционный клапан маршрутизатор,
- кнопка загрузки,
- кнопка слива,
- соединение для газа испарителя (Gas1),
- соединение для газа нагревателя (Gas2),
- разъём контроллера нагрева источника TurboIonSpray®,
- соединение для выхлопа,
- разъём подводки напряжения к источнику ионов,
- индикаторная лампочка (вакуум),
- аварийная индикаторная лампочка,
- шприцевой насос.

Интерфейс дифференциальной откачки

Интерфейс дифференциальной откачки включает пластину газовой завесы, пластину ввода и скиммер (конус с отверстием). Между пластиной газовой завесы и пластиной ввода подается газ завесы – высокочистый (99,999%) азот. Поток газа завесы делится между потоком в вакуум через пластину ввода и потоком в источник, препятствующим попаданию нейтральных частиц в интерфейс. Система газовой завесы эффективно производит отсев нейтральных частиц и обеспечивает попадание в масс-спектрометр только ионов. Область между пластиной ввода и скиммером откачивается пластинчато-роторным насосом до давления 1 – 2 Торр. Потенциалы на пластине и конусе оптимизируются таким образом, чтобы повысить эффективность прохождения ионов через

интерфейс и подобрать оптимальные для данного анализа условия столкновения ионов с молекулами остаточного газа.

Перенос ионов из области ионизации в квадрупольный анализатор осуществляется с помощью дополнительного транспортного квадруполя Q0, играющего роль ионопровода. Транспортный квадруполь всегда работает в радиочастотном режиме - режиме постоянного пропускания ионов всех масс. Транспортировка ионов через радиочастотный квадруполь производится при повышенном давлении для более эффективной фокусировки ионного пучка. Отсутствие нагревательных элементов и капилляров обеспечивают возможность анализа даже неустойчивых комплексов. Область, в которой располагается транспортный радиочастотный квадруполь, откачивается отдельным турбомолекулярным насосом и находится при давлении 10^{-3} Торр.

Транспортный квадруполь Q0 фокусирует и переносит ионы из вакуумного интерфейса в область радиочастотной квадрупольной линзы и в область высокого вакуума ($2 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-6}$ Торр) квадрупольного фильтра масс Q1. Для того чтобы оптимизировать трансмиссию ионов, как Q0, так и радиочастотная квадрупольная линза, электрически связана с Q1 радиочастотным напряжением. Радиочастотное напряжение, приложенное к Q0 и квадрупольным линзам, это постоянная часть радиочастотного напряжения, приложенного к Q1.

Квадрупольный фильтр масс

Квадрупольный фильтр масс представляет собой четыре цилиндрических электрода, установленные на керамической втулке, окружающей ионный пучок.

В режиме времяпролетного анализатора (TOF) квадрупольный фильтр масс работает в радиочастотном режиме – режиме постоянного пропускания ионов в широком диапазоне масс.

В режиме тандемной масс-спектрометрии (MS/MS) квадруполь Q1 работает как фильтр масс благодаря приложению постоянного напряжения. В режиме фильтрации масс квадрупольный масс-спектрометр охватывает диапазон масс 5 – 6 000 а.е.м. с

разрешением на полувысоте 0,3 – 0,1 а.е.м. по всему диапазону масс.

Область квадрупольного фильтра масс откачивается турбомолекулярным насосом до давления ($2 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-6}$ Торр).

Столкновительная ячейка

Столкновительная ячейка предназначена для контролируемой диссоциации родительских ионов массы, выбранной квадрупольным фильтром. Получаемые в результате такой диссоциации дочерние ионы затем анализируются времяпролетным масс-анализатором. На основании результатов анализа делается заключение о структуре родительского иона или ионов.

Внутри столкновительной ячейки располагается квадруполь Q2, который пространственно располагается между квадрупольным фильтром масс Q1 и времяпролетным масс-анализатором. Квадруполь Q2 осуществляет транспортировку ионов через столкновительную ячейку во времяпролетный масс-анализатор.

Квадруполь Q2 постоянно работает в радиочастотном режиме. Обычно радиочастотное напряжение перешагивает два или три диапазона в течение сканирования для того чтобы пропустить более широкий диапазон масс.

Столкновительная ячейка ограничена керамическим корпусом. В режиме тандемной масс-спектрометрии давление в ячейке повышается вследствие подачи столкновительного газа - высокочистого (99.999%) азота либо аргона. Поток газа контролируется программно. Внутри корпуса находится квадруполь Q1, ограниченный с каждой из сторон промежуточными линзами.

Времяпролетный масс-анализатор

В масс-спектрометре используется времяпролетный масс-анализатор типа масс-рефлектор с ортогональным вводом. Ионы из ячейки столкновений через узкую щель попадают в ортогональный ускоритель, заполняют его и, после приложения выталкивающего импульса ускоряются перпендикулярно

первоначальному движению в направлении ионного зеркала. После отражения в ионном зеркале ионы ускоряются в направлении детектора. За время движения во времяпролетном масс-анализаторе ионы разделяются по времени пролета. Ортогональный ускоритель позволяет минимизировать исходный разброс ионов по компоненте скоростей в направлении времяпролетного разделения. Ионное зеркало позволяет компенсировать начальный разброс по координате старта в направлении времяпролетного разделения. Как результат – масс-анализатор делает возможным достижение высокой разрешающей способности.

Времяпролетный масс-спектрометр охватывает диапазон масс 5 – 40 000 а.е.м. с разрешающей способностью на полувысоте 15 000 по m/z 956. Точность определения массы с внутренним стандартом составляет менее $2 \cdot 10^{-6}$. Точность определения массы без внутреннего стандарта составляет менее $5 \cdot 10^{-6}$. Частота сбора данных составляет до 20 спектров/с при скорости работы детектора 7,6 ГГц. Линейный динамический диапазон составляет $1 \cdot 10^4$ импульсов/с.

Область времяпролетного масс-спектрометра откачивается турбомолекулярным насосом до давления ($1 \cdot 10^{-6} - 7 \cdot 10^{-7}$ Торр).

Детектор

Масс-спектрометр оснащен вторично-электронным множителем на основе сборки микроканальных пластин с коэффициентом умножения 10^6 . Анод множителя разделен на четыре независимых сегмента. Каждый сегмент соединен с собственным предусилителем и дискриминатором. Детектор конвертирует каждый электронный импульс в импульс напряжения порядка 100 мВ для каждого иона.

Система регистрации

В приборе применяется система регистрации на основе многоканального временного анализатора (TDC – преобразователь время-код). Такая система осуществляет синхронизованный с выталкивающим импульсом ортогонального акселератора счет

ионов по мере достижения ими детектора. При регистрации события поступления иона на детектор такая система записывает время пролета иона – временной интервал между стартом иона (выталкивающим импульсом) и событием поступления иона на детектор. Многоканальный временной анализатор имеет 8 независимых каналов записи времен пролета. Одновременно может быть записано не более 4-х событий поступления ионов на детектор. Временное разрешение составляет 132 пс.

Вакуумная система

Вакуумная система масс-спектрометра QStar Elite включает один пластинчато-роторный насос и три турбомолекулярных насоса из которых насос 690 л/с откачивает область транспортного квадруполя, насос 250 л/с откачивает область квадрупольного фильтра масс и насос 690 л/с откачивает область времяпролетного масс-анализатора.

РАБОТА С КВАДРУПОЛЬНО-ВРЕМЯПРОЛЕТНЫМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРОМ QSTAR ELITE

Конструктивно масс-спектрометр состоит из аналитической стойки, отдельно стоящего насоса предварительной откачки, генератора азота, компьютера.

В аналитической стойке (рис. 3.3) находятся камера анализатора (с расположенными в ней источником ионов, интерфейсом дифференциальной откачки, квадрупольным анализатором, столкновительной ячейкой, времяпролетным анализатором и детектором), элементы вакуумной системы и блоки их питания: три турбомолекулярных насоса; общий выключатель питания, выключатель питания стойки и высоковакуумной системы; вакуумметр; блоки питания элементов аналитической части и система управления и сбора данных.

Отдельно стоящий насос форвакуумной откачки включается общим выключателем питания. Генератор азота включается сетевым выключателем на лицевой панели. Модуль бесперебойного питания обеспечивает защиту от кратковременного падения напряжения.



Рис. 3.3. Внешний вид аналитической стойки квадрупольно-времяпролетного масс-спектрометра QStar Elite (Sciex Applied Biosystems, Канада)

Подготовка масс-спектрометра к измерениям

1. Включить генератор азота.
2. Включить общий выключатель питания на задней панели аналитической стойки масс-спектрометра QStar Elite. При этом

должен включиться отдельно расположенный пластинчато-роторный насос.

3. Через 10 мин после включения пластинчато-роторного насоса включить выключатель аналитической стойки. После этого с небольшой задержкой должны включиться турбомолекулярные насосы. Лампочка «Status» должна начать мигать зеленым светом.

4. Дождаться, когда давление в камере анализатора окажется ниже $1 \cdot 10^{-6}$ мм. рт. ст. При этом лампочка «Status» должна перестать мигать и постоянно гореть зеленым светом.

5. Включить компьютер и запустить программу «QSAlyst 2.0».

6. Выбрать пункт меню «Hardware configuration» и активировать профиль нажатием клавиши «Activate profile». После успешной активации в правом нижнем углу экрана должен загореться зеленый индикатор.

7. Для работы выбрать опцию «Manual turning».

8. В двух доступных методах управления – управления шприцевым насосом и масс-спектрометром установить необходимые параметры эксперимента.

Проведение измерений

1. Набрать пробу в шприц.
2. Подключить шприц к каналу подачи пробы.
3. Установить шприц в шприцевой насос.
4. В окне управления шприцевым насосом запустить шприцевой насос.
5. В окне управления масс-спектрометром нажать кнопку Start.
6. После завершения измерений выключить шприцевой насос.

Выключение масс-спектрометра

После завершения анализа достаточно деактивировать профиль. При этом прибор переводится в спящий режим.

Полное выключение прибора необходимо только в случае выполнения сервисных работ. Полное выключение прибора выполняется при деактивированном профиле в следующем порядке.

1. Открыть верхнюю крышку аналитической стойки и выключить выключатель аналитической стойки (перевести верхнюю кнопку в среднее положение). Лампочка «Status» должна погаснуть.
2. Через 5 мин выключить общий выключатель питания аналитической стойки. Форвакуумный насос должен выключиться. Через 15 мин давление внутри вакуумной системы должно быть равно атмосферному давлению.
3. Через 15 мин после выключения форвакуумного насоса можно выключить генератор азота.

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ И ЗАДАНИЕ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Исходные данные. В качестве исследуемой пробы выбирается раствор спирта. Анализ проводится на квадрупольно-времяпролетном масс-спектрометре QStar Elite.

Задание. Ознакомиться с принципом действия квадрупольно-времяпролетного масс-спектрометра. Измерить массовый состав жидкой смеси, идентифицировать линии массового спектра.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Включить и подготовить масс-спектрометр к измерениям.
2. Настроить масс-спектрометр на оптимальный режим измерения.
3. Записать массовый спектр (не менее 10 раз).
4. Статистически обработать результаты измерений и идентифицировать компоненты смеси.
5. Рассчитать разрешающую способность масс-спектрометра по основным пикам масс спектра.
6. После выполнения работы перевести прибор в спящий режим, деактивировав профиль.

ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В отчете о лабораторной работе должно быть приведено следующее:

- структурная схема масс-спектрометра и описание назначения ее элементов;
- полученные массовые спектры;
- расчет разрешающей способности (по масс-спектру) для низких и высоких значений масс ионов;
- результаты идентификации массовых линий;
- результаты статистической обработки состава исследуемой смеси.

Все цифровые результаты должны быть оформлены в виде таблиц.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Объяснить принцип работы квадрупольного и времяпролетного масс-спектрометров.
2. Перечислить факторы, влияющие на разрешающую способность и чувствительность квадрупольного и времяпролетного масс-спектрометров.
3. Назвать достоинства и недостатки квадрупольного и времяпролетного масс-спектрометров.
4. Каковы источники фона квадрупольного и времяпролетного масс-спектрометров?
5. Объяснить устройство вакуумной системы прибора.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сысоев А.А., Чупахин М.С. Введение в масс-спектрометрию. М.: Атомиздат, 1977, § 5.4, 10.4, 11.3, 11.4.
2. Сысоев А.А. Физика и техника масс-спектрометрических приборов и электромагнитных установок. М.: Энергоатомиздат, 1983, § 3.4.
3. Светозаров В.В. Основы статистической обработки результатов измерений. М.: МИФИ, 1983.

Лабораторная работа 4

АНАЛИЗ СОСТАВА ТВЕРДЫХ ОБРАЗЦОВ НА МАСС-СПЕКТРОМЕТРЕ С ЛАЗЕРНЫМ ИСТОЧНИКОМ ИОНОВ

Цель: измерение элементного состава твердых образцов с помощью времяпролетного масс-спектрометра с лазерным источником ионов.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Масс-спектрометрические методы анализа используются для решения широкого круга задач, связанных с изучением элементного и молекулярного состава вещества. С помощью этих методов могут быть исследованы практически любые твердые вещества, жидкости и газы. В настоящее время масс-спектрометрия дает возможность решать практические задачи в области медицины, биологии, геохимии. Широкое применение в этих областях нашли лазерные источники ионов.

Лазерная масс-спектрометрия, основанная на взаимодействии сфокусированного излучения лазера с твердым веществом один из перспективных методов в области аналитической химии. Одно из преимуществ лазерной масс-спектрометрии перед другими методами состоит в том, что испарение и ионизация твердого вещества идет без их плавления, световой пучок лазера может быть сфокусирован до 5 мкм, а абсолютный предел обнаружения достигает до 10^{-19} г.

Одним из перспективных направлений при разработке лазерных масс-спектрометров является использование времяпролетного анализатора с аксиально-симметричным электрическим полем с тройной временной фокусировкой. Такой анализатор обеспечивает более стабильные условия регистрации спектров, хорошее разрешение по массам и большой динамический диапазон. Использование этого анализатора позволило сделать масс-спектрометр малогабаритным (далее также ЛАМАС-10М).

Технические характеристики масс-спектрометра

Диапазон регистрируемых масс, а.е.м.	1 - 400
Разрешающая способность на полувывсоте	1000
Предел обнаружения, %	$3 \cdot 10^{-7}$
Время анализа, мин	3-10
Время смены образцов, мин	1-2
Сканируемая площадь образца, мм ²	20
Плотность мощности излучения в фокусе, Вт/см ²	$2 \cdot 10^9$
Длительность лазерного излучения, нс	7
Габариты, мм	555×550×885
Масса (без ЭВМ), кг	100
Напряжение питания, В	220
Частота питающего напряжения, Гц	50
Потребляемая мощность, кВт, не более,	1,2

При использовании ЛАМАС-10М не предъявляется строгих требований к форме пробы. Это могут быть твердые проводящие и непроводящие образцы в виде таблеток диаметром 5 – 12 мм, пластины, фольги, проволочки в форме квадрата, прямоугольника или любой другой формы, так чтобы максимальный поперечный размер не превышал 12 мм. Порошкообразные образцы прессуются в алюминиевых тиглях, в результате чего они совместно с тиглем принимают форму таблеток толщиной 1 – 2 мм и диаметром не более 12 мм. Прибор не требует каких-либо расходных материалов (в т.ч. жидкого азота, газов).

Процесс измерений полностью автоматизирован, результаты представляются в удобной форме.

Принцип работы масс-спектрометра

Структурная схема масс-спектрометра представлена на рис. 4.1. Принцип работы лазерного масс-спектрометра следующий. Оптический квантовый генератор (ОКГ) работает в режиме

модулированной добротности в частотном режиме. При воздействии мощного сфокусированного излучения ОКГ на твердый образец локальный участок образца нагревается до высоких температур и испаряется как в виде атомов, так и в виде заряженных частиц.

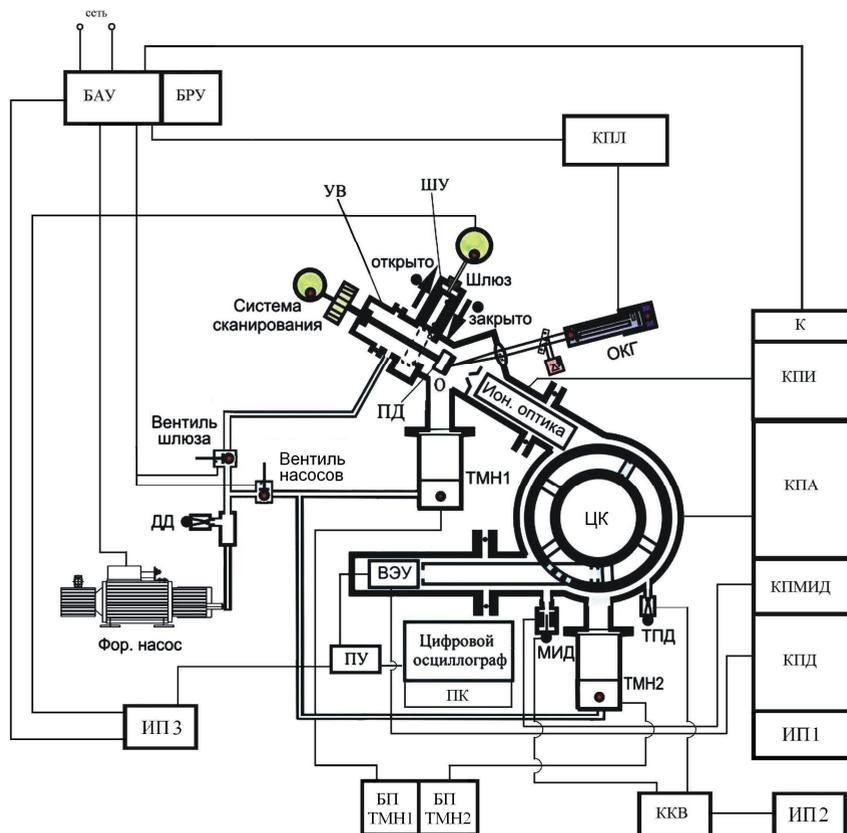


Рис.4.1. Структурная схема вакуумной системы масс-спектрометра

Далее образующаяся плазма поглощает лазерное излучение, в результате чего повышается как ее температура, так и степень ионизации. Плазма свободно расширяется, и часть сгустка извлекается электрическим полем через малое отверстие

диафрагмы и поступает в ускоряющий промежуток источника ионов. Ускоренный ионный сгусток направляется во времяпролетный анализатор, который разделяет его во времени на пакеты согласно отношению их массы к заряду. На выходе из источника пучок ионов фокусируется в аксиальном и радиальном направлениях с помощью аксиальной и радиальной электростатических линз с целью улучшения как эффективности прохождения ионов через анализатор, так и улучшения разделительных свойств анализатора. Принцип разделения ионов в анализаторе основан на различии времени пролета фиксированного пути (в поле или без поля) ионами, вышедшими из источника в виде короткого пакета и имеющими одинаковую энергию или импульс. Тогда скорость однозначно связана с массой ионов и измерение времени пролета позволяет определить их массу. По относительным количествам ионов в разделенных пакетах, поступивших на детектор, судят о составе изучаемого вещества. Времяпролетный анализатор представляет собой комбинацию бесполевого участка и участка с аксиально-симметричным электрическим полем, задаваемым с помощью цилиндрического конденсатора. Применение электрического поля позволяет скорректировать временные aberrации по энергиям, начальным углам расходимости ионов и координатам выхода их из источника. В анализаторе первичный ионный пакет разделяется в соответствии с отношением массы к заряду по времени пролета на несколько пакетов.

На выходе анализатора помещен дуант, с помощью которого в пространстве дрейфа между выходной границей анализатора и входной границей детектора поддерживается постоянный потенциал. Дуант также предназначен для транспортировки ионов. После прохождения дуанта ионы попадают на детектор, который преобразует ионные пакеты в электрические импульсы тока.

В качестве детектора ионов в приборе применяется вторично-электронный умножитель (ВЭУ). Коэффициент усиления ВЭУ составляет $10^6 - 10^7$, временное разрешение составляет $1 - 10$ нс. С выхода детектора последовательность импульсов тока, обусловленная поступлением на ВЭУ разделенных во времени ионных пакетов, создает на сопротивлении 50 Ом

последовательность импульсов напряжения (масс-спектр), который поступает на систему регистрации. В качестве системы регистрации обычно во времяпролетном масс-спектрометре применяется аналого-цифровой преобразователь. Оцифрованные сигналы через интерфейс передаются на персональный компьютер и фиксируются в памяти компьютера в цифровой форме. Система регистрации может работать как в одноканальном, так и в двухканальном режимах. Двухканальные системы регистрации используются для расширения динамического диапазона масс-спектрометра. Для расширения динамического диапазона используется также накопление масс-спектров при работе лазера в частотном режиме. Накопление масс-спектральных данных и формирование интегрального масс-спектра осуществляется с помощью компьютера. Программное обеспечение позволяет получить информацию о составе анализируемого образца.

Поскольку получение информации о веществе здесь может быть ограничено рамками всего лишь времени пролета ионов с максимальной массой, а оно измеряется несколькими десятками микросекунд, такого же порядка значением величины характеризуется и экспрессность масс-спектрометра. Иначе говоря, времяпролетные масс-спектрометры являются самыми быстродействующими приборами. В связи с этим они широко применяются при исследовании быстропротекающих процессов.

В тех случаях, когда источник не обеспечивает формирование пакета ионов с фиксированной энергией, для получения синхронного пролета всех ионов с одинаковой массой используют временную фокусировку ионов по энергиям, что достигается с помощью дополнительных электрических полей.

Получение ионов и формирование ионных пакетов

При облучении световым пучком твердой мишени излучение поглощается в тонком слое толщиной $d \sim 10^{-5} - 10^{-6}$ см. Энергия фотонов передается, в основном, свободным или связанным (для диэлектриков) электронам в силу их более высокой подвижности. За счет электростатического взаимодействия электронов и ядер происходит передача энергии последним, и температура атомов

решетки повышается. Релаксация температуры происходит достаточно быстро и описывается уравнением

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(T_e - T_i)}{\tau}$$

Время релаксации ионной и электронной температур составляет $\tau \approx 10^{-11}$ с. Вследствие короткого времени релаксации нагретое вещество превращается в пар, практически минуя жидкую фазу, и сублимирует в основном с поверхности твердого тела, причем сублимация происходит как в виде атомов, так и в виде ионов и электронов. На начальных этапах облучения твердого тела образующийся пар прозрачен для лазерного излучения, и поэтому луч продолжает нагревать твердое тело и углубляться в преграду. Однако по мере увеличения концентрации электронов в паре, а точнее в плазме последняя может стать непрозрачной для лазерного луча и вся энергия излучения в этом случае идет на нагрев плазмы. В результате высокой плотности плазмы и сильного его нагрева плазма со сверхзвуковой скоростью расширяется. Из-за большого различия в массах электронов и ионов скорость электронов v_e больше скорости ионов v_i примерно в $\sqrt{10^5}$ (для большинства элементов). За счет большей скорости электронов происходит образование слоя электронов и слоя ионов (амбиполярная диффузия), между которыми образуется ускоряющее поле. Образованное поле ускоряет ионы, находящиеся в пограничном слое. Наряду с этим, в ядре плазмы образуется повышенный положительный заряд, что ведет к ускорению ионов до значительных энергий (100 – 300 эВ).

Плазменный сгусток ограничивается по интенсивности, проходя через малое отверстие в скиммере, и, поступая в электрическое поле, разрушается, а ионы ускоряются. При больших плотностях плазменного сгустка электрическое поле способно проникнуть в глубь плазмы на расстояние дебаевского радиуса экранирования. Если дебаевский радиус экранирования во много раз больше характерных размеров области ускорения ионов, имеет место экранировка ускоряющего промежутка плазмой. В этих случаях, как правило, происходит “закорачивание” межэлектродного промежутка электрически проводящей плазмой. Однако в нашем

случае из-за значительного ослабления плотности плазмы электрическое поле не искажается. При правильном выборе величины электрической емкости, подключенной к вытягивающему электроду, удастся как обеспечить разрушение плазменного сгустка, так и избежать значительного изменения потенциала вытягивающего электрода. После разрушения плазмы в вытягивающем промежутке ионы ускоряются и фокусируются по направлениям в ионно-оптической системе источника.

Длительность образующегося ионного сгустка зависит как от геометрических, так и от электрических параметров источника и колеблется в пределах 30 – 50 нс.

Теория времяпролетного анализатора

Времяпролетный анализатор представляет собой два участка дрейфа и участок с аксиально-симметричным электрическим полем (рис. 4.2). Расходящийся ионный сгусток, вышедший из источника, пересекает первый участок дрейфа (“входное плечо”) и входит в электростатический анализатор с аксиально-симметричным электрическим полем. В электрическом поле ионы совершают примерно полтора оборота и после выхода из электростатического анализатора фокусируются в плоскости детектора. В процессе прохождения электростатического анализатора ионы дважды перефокусируются по углам радиальной расходимости. При этом осуществляется тройная временная фокусировка: 1) по энергиям, 2) углам радиальной расходимости ионов из источника, 3) координатам выхода из источника. Принцип временной фокусировки ионов по энергиям состоит в следующем. В бесполевого промежутке ионы, имеющие большую энергию, двигаются с большей скоростью, вследствие чего быстрее поступают на вход электростатического анализатора. В электрическом поле ионы с большей энергией отклоняются к электроду с большим радиусом, и двигаясь по траектории с большим радиусом, чем ионы со средней энергией, имеют большую длину своего пути в анализаторе. Энергия ионов, отклоняющихся от средней траектории к электроду с большим радиусом, уменьшается. В результате чего уменьшается их

скорость, и это дополнительно уменьшает их время пролета в анализаторе.

Ионы с меньшей энергией отклоняются к электроду с меньшим радиусом, тем самым уменьшая длину своего пути в анализаторе. Энергия и скорость этих ионов увеличивается. Вследствие чего дополнительно уменьшается их время пролета в анализаторе. Путь пролета ионов в поле и пространстве дрейфа должен быть примерно одинаков. В результате различия во временах пролета ионов с разной энергией компенсируются, и полное время пролета ионов в анализаторе не зависит от энергии, по крайней мере, в первом приближении.

Компенсация времени пролета в анализаторе для ионов, поступающих в анализатор при разных углах входа ионов происходит из-за того, что ионы, поступающие в анализатор по траектории с радиусом большим, чем средний, при повороте на некоторый угол пересекают среднюю траекторию и затем движутся с радиусом меньшим, чем средний, поворачиваясь на такой же угол. Различия во времени пролета ионов, движущихся в первой части своего пути по сравнению с временем пролета ионов на средней траектории такие же как и для ионов во второй части своего пути, но противоположны по знаку. В результате полное время пролета этих ионов в первом приближении такое же, как и на средней траектории.

Для того, чтобы получить удовлетворительную разрешающую способность масс-спектрометра, необходимо обеспечить одновременную временную фокусировку по трем параметрам – углам радиальной расходимости, координатам выхода из щели источника и энергиям ионов.

Условием такой фокусировки будет

$$\begin{aligned} \frac{\partial t}{\partial \alpha_1} &= \frac{r_0}{v_0} T_1 = 0; \\ \frac{\partial t}{\partial \alpha_3} &= \frac{r_0}{v_0} T_3 = 0; \\ \frac{\partial t}{\partial \alpha_5} &= \frac{r_0}{v_0} T_5 = 0. \end{aligned} \tag{4.1}$$

, где $\alpha = \text{tg}\alpha$, α – угол выхода ионов из источника, $\alpha_3 = S/r_0$, S – координата выхода ионов, $\alpha_5 = \Delta V/V_0$ – относительный энергетический разброс ионов, V_0 – скорость ионов, движущихся по средней ($r = r_0$) траектории в анализаторе.

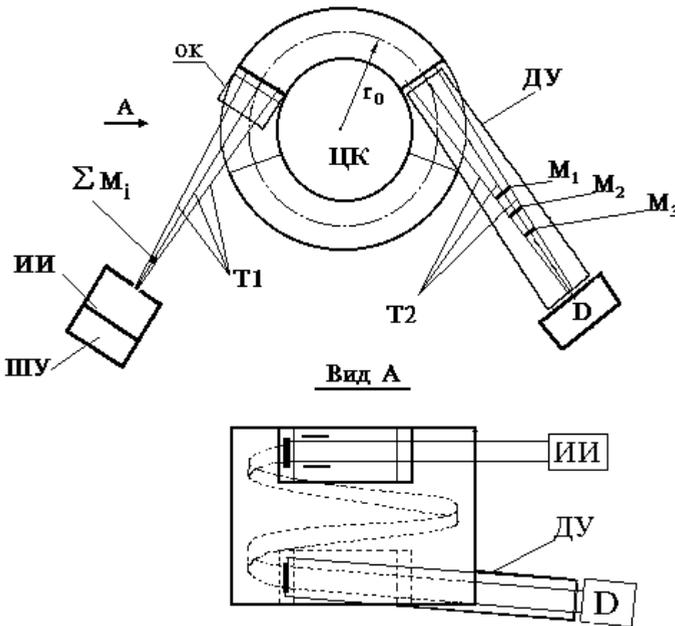


Рис. 4.2. Ионно-оптическая система времяпролетного анализатора с аксиально-симметричным электрическим полем: ИИ – источник ионов; ЦК – цилиндрический конденсатор; D – детектор; ШУ – устройство ввода пробы; ДУ – дуант; r_0 – радиус средней траектории; T1 – траектории ионов на входе в анализатор; T2 – траектории ионов на выходе из анализатора

Равенство нулю трех абберационных коэффициентов T_1, T_2, T_3 будет иметь место, если удовлетворяется условие

$$\lambda_{10} + \lambda_{20} = \psi \left[\left(\frac{\psi(1-k)}{2\pi n} \right)^2 - 1 \right], \quad n = 1, 2, \dots \quad (4.2)$$

, причём для электрического поля $K = -1$, ψ – угол отклонения ионов в анализаторе, $\lambda_{10}, \lambda_{20}$ – плечи анализатора в единицах r_0 : λ_{10} – расстояние от источника до входной границы анализатора, λ_{20} – расстояние от выходной границы анализатора до детектора.

Разрешающая способность данного анализатора вычисляется по следующей формуле:

$$R = \frac{M}{\Delta M} = \frac{1}{2} \frac{\lambda_{10} + \lambda_{20} + \psi}{\sum_{i=1}^9 (1 - \delta_{i6}) T_i (\alpha'_i - \alpha''_i) + \sum_{j=1}^9 \sum_{i=1}^j (1 - \delta_{i6}) T_{ij} (\alpha'_i \alpha'_j - \alpha''_i \alpha''_j)} \quad (4.3)$$

, где T_i, T_{ij} – абберационные коэффициенты первого и второго порядка малости, $\alpha'_i, \alpha''_i, \alpha'_j, \alpha''_j$ – максимальные или минимальные значения малых параметров α_i, α_j ($\alpha_2 = \text{tg } \beta$, β – аксиальный угол выхода ионов из источника, $\alpha_4 = n/r_0$ – относительная координата выхода ионов из источника, $\alpha_6 = \Delta M/M_0$ – относительный разброс ионов по массам, $\alpha_7 = U_0/V_0$ – относительное отклонение потенциала средней траектории в анализаторе от нуля, $\alpha_8 = \delta t_s/t_0$, где δt_s – длительность ионного пакета, сформированного в источнике, t_0 – среднее время пролёта ионов, $\alpha_9 = \tau_a/t_0$, здесь τ_a – временное разрешение детектора.

Расчет потенциалов электродов анализатора производится следующим образом:

$$U = eV_{-p} (-\eta + \eta^2) \quad (4.4)$$

, где $\eta = \frac{\Delta r}{r_0}$, r_0 – радиус средней траектории в анализаторе, $\Delta r = r - r_0$

– отклонение ионов от средней траектории.

В лазерном масс-спектрометре применяется анализатор, в котором для энергетической фокусировки ионов использован участок электростатического цилиндрического аксиально-симметричного поля с углом отклонения $\psi = 4\pi n/\omega = 509^{\circ}12'$ (рис. 4.2)

Источник ионов

В состав источника входят твердотельный лазер, оптическая система фокусировки излучения лазера на мишень, шлюзовое устройство, узел сканирования образца, ионно-оптическая система, модулятор. В свою очередь, лазер включает лазерный генератор, блок охлаждения, блок питания. В качестве рабочего элемента лазера используется алюмо-итриевый гранатовый стержень, лазер работает в режиме модулированной добротности и позволяет получать световые импульсы длительностью 7 нс с энергией 1 – 10 мДж. При фокусировке луча в пятно диаметром 30 – 50 мкм мощность потока излучения могла варьироваться в диапазоне $2 \cdot 10^9$ – $1 \cdot 10^{11}$ Вт/см². Мощность излучения регулировалась с помощью набора диафрагм и поляризатора. Частота генерации импульсов менялась в диапазоне 1 – 40 Гц.

Устройство перемещения образца обеспечивало его сканирование по площади ~ 20 мм².

Схема источника ионов представлена на рис. 4.3. Анализируемый образец устанавливается в держатель пробы 1. Образец изготавливается в виде таблетки диаметром от 5 до 10 мм и толщиной 0,5 – 3 мм. Специальная система сканирования образца обеспечивает сканирование поверхности пробы.

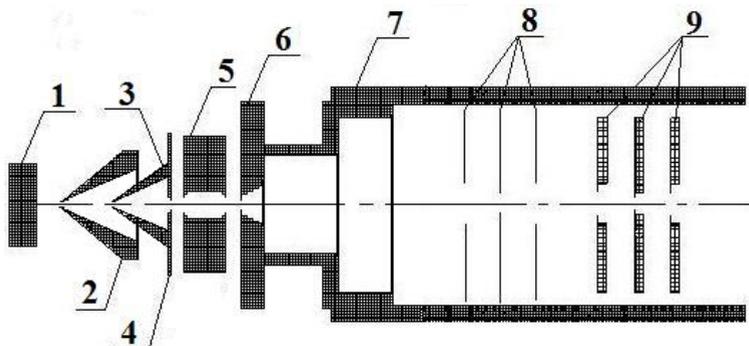


Рис. 4.3. Структурная схема источника ионов времяпролетного масс-спектрометра: 1 – держатель для пробы; 2 – скиммер; 3 – экстрактор; 4 – диафрагма, 5 – вытягивающий электрод; 6 – ускоряющая диафрагма, 7 – экран, 8, 9 – система линз.

Скиммер 2 и экстрактор 3, находящиеся под нулевым потенциалом, служат для снижения плотности плазмы. Благодаря малым отверстиям диафрагм, из плазмы извлекается малый сгусток ионов. Конусная форма скиммера и экстрактора способствует снижению коэффициента отражения третичных ионов, от поверхности образца. Плоская диафрагма 4, находящаяся под нулевым потенциалом, также способствует дальнейшему уменьшению плотности плазмы. Между электродами 5 и 4 формируется вытягивающее поле. В поле между этими электродами плазма окончательно разрушается, а образующийся ионный сгусток вытягивается в направлении анализатора. Диафрагма 6 служит для коллимации ионного пучка. Экран 7 обеспечивает экранировку ионной оптики от стенок вакуумной камеры источника ионов. Системы электродов 8 (аксиальная линза) и 9 (радиальная линза) обеспечивают аксиальную и радиальную фокусировку ионного пучка, соответственно.

В источнике ионов используется режим модулированной добротности лазера.

Времяпролётный анализатор

Времяпролётный анализатор включает два участка свбодного дрейфа ионов и участок с аксиально-симметричным электрическим полем. Электрическое поле создаётся с помощью цилиндрического конденсатора. Перед входной границей конденсатора расположен дуант цилиндрического типа. На выходе анализатора расположен дуант, состоящий из двух электродов, один из которых сделан в виде цилиндра, другой из набора проволочек. Проволочки натянуты по образующей цилиндра с радиусом меньшим, чем первый. На входе и на выходе конденсатора помещены диафрагмы и проволочные электроды, расположенные вдоль эквипотенциальных линий, с целью коррекции краевых полей конденсатора.

Для уменьшения влияния краевых полей на границах конденсатора размещены проволочные электроды, которые расположены параллельно оси симметрии конденсатора в потенциальных плоскостях. Потенциалы проволочных электродов рассчитывают по той же формуле.

В конденсаторе ионы движутся по спирали. Для того чтобы такое движение было возможно, необходимо чтобы в аксиальном направлении на его входной границе ионы получали бы импульс в аксиальном направлении. С этой целью на границе конденсатора устанавливаются отклоняющий плоский конденсатор. Поперечная составляющая скорости иона, приобретаемая в таком конденсаторе зависит от напряжения, подаваемого на его пластины.

Детектор

Во время пролетных масс-спектрометрах к детектору предъявляются требования, отличные от статических приборов и других динамических масс-спектрометров. Поскольку здесь регистрируются короткие ионные пакеты, временное разрешение должно быть не хуже 1 – 5 нс. Детектор не должен перегружаться при поступлении последовательности коротких интенсивных пакетов. Количество ионов в пакетах может достигать 10^5 и различаться на 4 – 5 порядков. Регистрация отдельных пакетов с содержанием 1 – 2 иона может быть только в случае, если собственные шумы детектора не выше нескольких импульсов в секунду. Наиболее подходящими в качестве детекторов являются вторичные электронные умножители (ВЭУ). В настоящее время их коэффициент может достигать $10^6 - 10^9$, временное разрешение менее 1 – 2 нс, шумы ниже 1 имп./с.

Можно выделить три типа применяемых во время пролетных масс-спектрометрах умножителей: с дискретными диодами, с непрерывными диодами и микроканальные. Основным достоинством ВЭУ с дискретными диодами – их устойчивость к перегрузкам.

Микроканальные ВЭУ имеют малую массу, габариты, высокое усиление и временное разрешение, малые шумы. Но серьезным их недостатком является чувствительность к перегрузкам.

В современных времяпролетных масс-спектрометрах наибольшее применение в качестве детекторов ионов нашли вторично-электронные умножители (ВЭУ) на основе микроканальных пластин (МКП), которые используются исключительно в режиме счета отдельных ионов.

В данном масс-спектрометре используется ВЭУ типа ITR-14882 (SGE, Австралия). Основные параметры ВЭУ следующие:

- коэффициент усиления $10^6 - 10^9$
- временное разрешение 2 нс
- диапазон линейности коэффициента усиления $1 - 10^4$ ионов/имп.

Ввод и сканирование пробы

На рис. 4.4 представлено шлюзовое устройство, включающее шлюзовую камеру 4, фланец источника ионов 1, штуцер для предварительной откачки 3, электродвигатель 8.

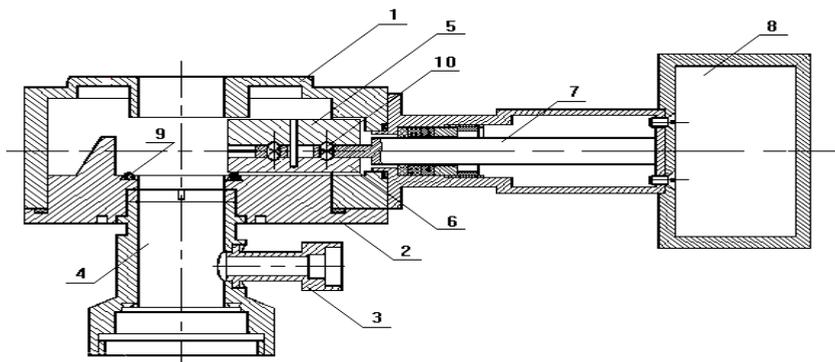


Рис. 4.4. Шлюзовое устройство: 1 – фланец источника ионов; 2 – фланец; 3 – штуцер для предварительной откачки шлюза; 4 – шлюзовая камера; 5,6 – заслонки; 7 – шток; 8 – электродвигатель; 9 – уплотнение; 10 – упорные шарики

Устройство ввода проб в источник представлено на рис. 4.5. Устройство ввода проб в источник включает корпус 7, в котором размещается уплотнение Вильсона 8, обеспечивающее герметизацию штока при его перемещении. На одном торце штока расположен узел крепления подложки, состоящий из держателя пробы 4, крышки 3 и пробы 2, на другом торце расположена ручка

11 для обеспечения вращения штока с помощью электродвигателя в процессе сканирования образца лучом лазера.

Для того, чтобы заменить пробу, необходимо выдвинуть шток со старой пробой и закрыть шлюз с помощью электродвигателя 8 (см. рис. 4.4). Затем повернуть рычаг 1 против часовой стрелки, отсоединить узел ввода пробы от камеры. Заменить пробу. Присоединить узел ввода пробы, заворачивая рычаг 1 до упора по часовой стрелке. Закрыть вентиль насосов (см. рис. 4.1) и открыть вентиль шлюза для откачки камеры предварительного разрежения. Откачивать до давления 30 Па. После этого открыть шлюз и выдвинуть шток до упора.

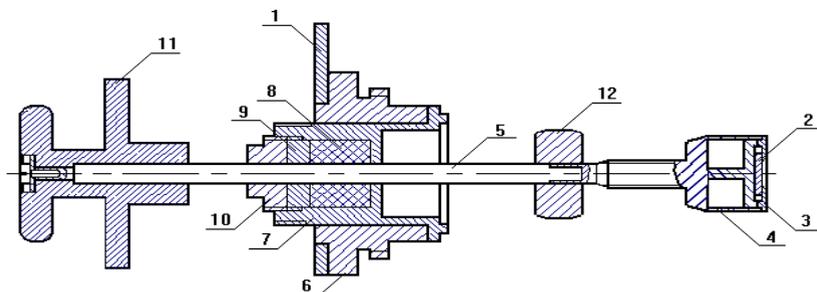


Рис. 4.5. Устройство ввода: 1 – ручка; 2 – проба; 3 – крышка; 4 – держатель пробы; 5 – шток; 6 – гайка накладная; 7 – корпус устройства; 8 – уплотнение; 9 – шайба; 10 – гайка; 11 – ручка; 12 – шайба для центровки

Вакуумная система

Структурная схема вакуумной системы лазерного масс-спектрометра приведена на рис. 4.1. Вакуумная система включает вакуумную камеру, два форвакуумных вентиля, насосно-откачную систему, вакуумные датчики, шлюзовое устройство, вакуумные уплотнения.

В вакуумной камере размещаются источник, анализатор и детектор ионов. Насосно-откачная система обеспечивает получение рабочего давления в камере анализатора $1 \cdot 10^{-5}$ Па. Такое давление

достигается с помощью двух турбомолекулярных насосов TMN-71 со скоростью откачки 70 л/с. Форвакуумные вентили применяются для коммутации откачки на предварительный вакуум. В данном приборе первый вентиль предназначен для откачки всей вакуумной камеры. Второй для предварительной откачки шлюзовой камеры. Вакуумные датчики служат для контроля и измерения давления в вакуумных системах. Шлюзовое устройство применяется в основном для обеспечения ввода проб в источник ионов без нарушения вакуума в основных функциональных элементах. Выход турбомолекулярных насосов подключен через форвакуумный вентиль к мембранному насосу.

Для того чтобы вывести вакуумную систему на рабочий режим, необходимо выполнить ряд операций. Включить сеть. Включить форвакуумный насос с помощью кнопки ФН. При этом одновременно включаются турбомолекулярные насосы. Откачка осуществляется до давления $10^{-4} - 10^{-5}$ Па.

Система регистрации

Система регистрации (СР) построена на основе цифрового осциллографа TDS 5034В (рис. 4.6).

Указанный осциллограф построен на основе компьютера Pentium IV и имеет в своем составе 4-е канала 8-и разрядных высокоскоростных АЦП. Для связи АЦП с компьютером используется отдельная внутренняя GPIB-шина.

Наличие 4-х АЦП позволяет их использовать для расширения динамического диапазона регистрируемых масс-спектров. В данной работе для этой цели использованы три АЦП с собственными коэффициентами усиления. Чтобы обеспечить “сшивку” данных, получаемых с разных АЦП, 2-а или 3-и старших разряда каждого из более чувствительного смежного АЦП соответствуют 2-ум или 3-ем младшим разрядам менее чувствительного АЦП. В этом случае динамический диапазон регистрации однократных сигналов составляет $D=2^5 \times 2^5 \times 2^8 = 218 \approx 2.5 \cdot 10^5$. Реально имеющиеся в TDS5034В усилители позволяют обеспечить динамический диапазон в пределах $(1-2.5) \cdot 10^5$. В случае накопления масс-спектров

динамический диапазон расширяется. При накоплении 10^4 масс-спектров, шумах АЦП – 0.5 м.р. (младшего разряда) и отношении сигнал/шум – 2 динамический диапазон возрастает до $\sim 2 \cdot 10^7$. Четвертый канал используется для регистрации сигнала с датчика плотности мощности излучения лазера.

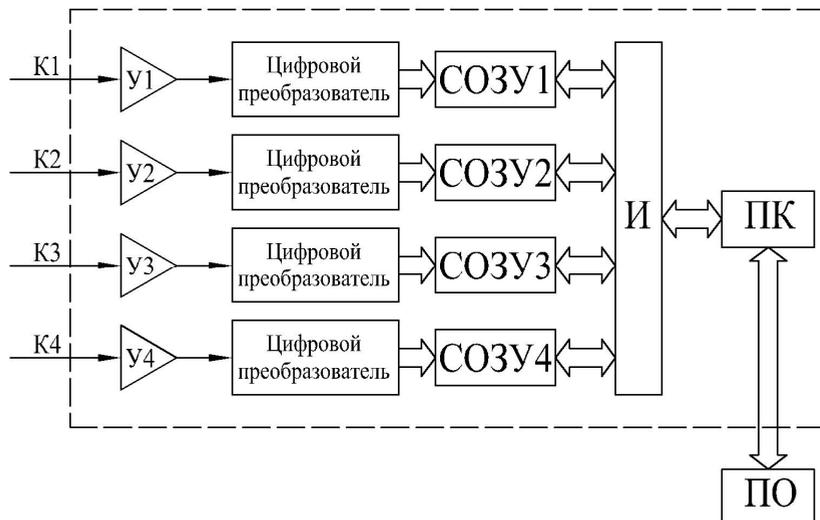


Рис.4.6. Схема автоматизированной системы регистрации. К – канал регистрации, У – усилитель, СОЗУ – сверхоперативное запоминающее устройство, И – интерфейс, ПК – персональный компьютер, ПО – программное обеспечение).

Принципиальная схема цифрового осциллографа представлена на рис. 4.6.

Основные параметры цифрового осциллографа следующие:

- полоса пропускания 350 МГц,
- 4-е канала регистрации,
- максимальная скорость дискретизации в режиме реального времени - 5 ГГц на 1-ом канале,
- объем памяти до 16 МБ,
- максимальная скорость записи осциллограмм до 100000 в секунду,

Программное обеспечение

Программное обеспечение выполняет функции по сбору, сортировке и накоплению масс-спектрометрической информации. Оно также предусматривает ее просмотр и первичную обработку. Сбор и накопление масс-спектрометрической информации может осуществляться в нескольких режимах работы программного комплекса. Эти режимы работы различаются по виду решаемых задач и по типу характеризуемых программ и описаны в инструкции по эксплуатации осциллографа.

Основной режим работы системы регистрации заключается в циклическом считывании и поканальном арифметическом суммировании масс-спектра с канала АЦП. При этом комплекс работает в режиме измерения ионного тока. Этот режим используется для регистрации интенсивных ионных пакетов и обеспечивает достаточно большой динамический диапазон.

Рабочее поле программы визуализации позволяет перемещать курсор, при этом на экране выводится номер канала и число ионов в канале. С помощью клавиши **F1** фрагмент спектра, центр которого задан курсором, можно растянуть в 2 раза, это позволяет менять масштаб по оси X от 1:16 до 32:1. Обратный процесс - сжатие, можно произвести с помощью клавиши **F2**. Программа позволяет устанавливать шаг курсора как равным 16 каналам (клавиша **F7**), так и равным 1 каналу (клавиша **F8**), пролистывать и просматривать суммарные масс-спектры, печатать копии экрана.

Одной из функций программы является вызов опорных масс. Опорные массы задаются в каналах, отмеченных курсором. Если опорная масса в файле опорных масс не задана, то программа сообщает об этом звуковым сигналом.

Программа позволяет откалибровать масс-спектр по нескольким пикам. Для калибровки масс-спектра может быть использовано от 2 до 10 опорных масс. Опорные массы вводятся в файл basemass.pos с помощью любого простого редактора.

Программа позволяет вычислить площадь пиков, т.е. сумму импульсов в диапазоне указанных каналов. Задание каналов производится с помощью клавиш **Home** и **End**. Вычисление площади осуществляется с помощью клавиши Пробел. В том

случае, если какой-либо из пределов интегрирования не задан, используется канал, координаты которого заданы курсором. Выдается сообщение о числе импульсов, их доле в % к общему числу импульсов в спектре.

В программе использованы два метода для подавления шумов в масс-спектре. Первый метод предусматривает установку порогового значения, больше которого сигналы не регистрируются. Данный метод имеет существенный недостаток, так как линии масс-спектра, имеющие меньшее чем установленный порог значение, не регистрируются. Такой метод дает хорошие результаты в случае, когда среднее значение импульсов шума в несколько раз меньше среднего значения импульсов от отдельных ионов. Второй метод предполагает использование различного рода фильтров, но требует большего времени для обработки масс-спектра, он позволяет устранить шумы и обеспечивает сглаживание массовых пиков.

Запись масс-спектров

Для проведения анализа вещества необходимо выбрать соответствующий образец и установить его в сканирующее устройство. Для этого необходимо выдвинуть шток и закрыть шлюз, включив электродвигатель (рис. 4.1). Затем повернуть рычаг 1 против часовой стрелки, отсоединить узел ввода пробы от камеры. Заменить пробу. Присоединить узел ввода пробы, заворачивая рычаг 1 до упора по часовой стрелке. Закрыть вентиль откачки турбомолекулярных насосов и открыть вентиль шлюза для откачки шлюзовой камеры. Откачивать до давления 30 Па. После этого выдвинуть шток до упора. Далее необходимо произвести настройку масс-спектрометра.

Настройка масс-спектрометра производится следующим образом. Необходимо включить блоки питания ионного источника, анализатора и детектора, включить систему сканирования и лазерное устройство. Запустить программу в осциллографическом режиме. Для этого в рабочем поле программы необходимо выбрать опцию с показом каждого спектра. Далее плавной юстировкой потенциалов на анализаторе добиться качественного масс-спектра с

минимальной шириной линий и максимальной интенсивностью, при этом пики не должны достигать пределов шкалы. Далее необходимо перейти в режим записи масс-спектров. В рабочем меню выбрать необходимую опцию для накопления масс-спектров, в графе количества спектров указать цифру количества спектров, необходимых накопить. Навести курсор на графу “НАЧАТЬ” и нажать ENTER. Через некоторое время на экране дисплея появится результирующий масс-спектр.

Обработка результатов измерений

Для того чтобы обработать результаты измерений, необходимо выполнить следующие операции. Сначала обработать масс-спектр, чтобы снизить уровень шумов. Если результаты обработки удовлетворительны, то далее необходимо сохранить обработанные данные, затем необходимо осуществить операцию поиска пиков при помощи клавиши. После выполнения ее можно проводить калибровку по массам, для этого нажать клавишу PgUp и в меню опорных масс выбрать файл с опорными массами. При помощи клавиш ShiftF1-ShiftF10 выбираем реперные пики и нажимаем клавишу Ins. Согласно алгоритму калибровки шкалы масс определяются массовые числа полученных пиков и информация о массиве идентифицированных пиков записывается в файл. После всех этих операций можно осуществить выход из программы.

При обработке масс-спектральной информации с помощью специальной программы вторичной обработки масс-спектральной информации необходимо выполнить некоторые условия:

- массовые числа определенных пиков необходимо откорректировать, т.е. округлить до ближайшего целого значения, а если определенный элемент является двухзарядным ионом, то проставить правильно дробную часть;

- после выполнения необходимой коррекции во второй колонке необходимо нажать клавишу F4, тогда в первой и седьмой колонках будут поставлены имя и потенциал ионизации данного элемента. Если пользователь не согласен с выведенными в таблице данными, то он может произвести коррекцию данных прямо в таблице;

- после выполнения этих действий пользователь должен нажать клавишу F4 и получить результаты количественного анализа: КОЧ и окончательную концентрацию каждого однозарядного элемента, концентрация элементов рассчитывается по следующей формуле:

$$C_i = \frac{K_i I_i}{\sum_i K_i I_i};$$

РАБОТА С МАСС-СПЕКТРОМЕТРОМ

Подготовка масс-спектрометра к измерениям

- Включить питание стойки.
- Включить форвакуумный мембранный и турбомолекулярные насосы.
- Включить блок контроля и измерения давления.
- Включить ионизационный вакуумметр и измерить давление в ионном источнике и камере анализатора.
- При давлении $p < 1 \cdot 10^{-4}$ Па можно приступить к откачке шлюзовой камеры. Для этого закрыть вентиль насосов и открыть вентиль шлюза. После откачки воздуха из шлюзовой камеры до давления 30 Па закрыть вентиль шлюза и открыть вентиль насосов.
- Нажать кнопку ШЛЮЗ на пульте управления и открыть высоковакуумную заслонку, соединяющую источник ионов со шлюзовой камерой. Переместить образец в камеру источника ионов.
- После получения в камере анализатора давления не более $5 \cdot 10^{-4}$ Па приступить к включению блоков питания приборной части масс-спектрометра. Для этого необходимо:
 - включить систему сканирования образца;
 - включить водяное охлаждение лазера;
 - включить блок питания лазера.
 - включить компьютер. Установить с помощью компьютера потенциалы на полезадающих анализатора.

Выключение масс-спектрометра

Выключение прибора выполняется в следующем порядке:

- отключить питающие напряжения детектора, источника и анализатора;
- выключить компьютер;
- выключить блок питания лазера и отключить водяное охлаждение лазера;
- выключить вакуумметр;
- выключить питание турбомолекулярных и форвакуумного насосов;
- отключить питание масс-спектрометра;

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ И ЗАДАНИЕ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Исходные данные. Исследуется элементный состав бронзового сплава и определяется изотопный состав меди.

Задание. Ознакомиться с принципом действия лазерного времяпролетного масс-спектрометра. Измерить массовый спектр, идентифицировать линии массового спектра.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Включить и подготовить масс-спектрометр к измерениям.
2. Настроить масс-спектрометр на оптимальный режим измерения.
3. Записать массовый спектр (не менее 500 раз).
4. Статистически обработать результаты измерений и определить состав образца.

После выполнения работы выключить прибор.

ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В отчете о лабораторной работе должно быть приведено следующее:

- структурная схема масс-спектрометра и описание назначения ее элементов;
- массовый спектр;
- расчет разрешающей способности (по масс-спектру) для низких и высоких значений масс ионов;
- результаты идентификации массовых линий;
- расчёт относительных концентраций изотопов элементов;
- результаты статистической обработки состава образца.

Все числовые результаты должны быть оформлены в виде таблиц.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сысоев А.А., Чупахин М.С. Введение в масс-спектрометрию. М.: Атомиздат, 1977, § 5.4, 10.4, 11.3, 11.4.

2. Сысоев А.А. Физика и техника масс-спектрометрических приборов и электромагнитных установок. М.: Энергоатомиздат, 1983, § 3.4.

3. Светозаров В.В. Основы статистической обработки результатов измерений. М.: МИФИ, 1983.

4. Сысоев А.А., Артаев В.Б. Времяпролетная масс-спектрометрия. М.: МИФИ, 1990,

5. Быковский Ю.А., Неволин В.Н. Лазерная масс-спектрометрия. М.: Энергоатомиздат, 1985, § 1.2 — 1.5, 3.1